4° M. med. 172 l/1

Bayerische Staatsbibliothek
<36646293970018

Kommentar

zum

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

Dritte Ausgabe.

(Pharmacopoea Germanica, editio III.).

Unter Mitwirkung von

Dr. Biechele - Eichstätt; **E. Dieterich** - Helfenberg; **Dr. E. Gildemeister** - Leipzig (Schimmel & Co.);
Dr. O. Haenle - Strassburg; Fabrikant **E. A. Lentz** - Berlin;
F. Lutze (Dr. Kade's Oranien-Apotheke) - Berlin; **Dr. Prollius** - Parchim; **Dr. L. Schäfer** - Mannheim;
C. Scriba Darmstadt; **K. Thümmel** - Breslau; **Konr. Zechlin** - Salzwedel

herausgegeben von

H. Hager, B. Fischer und **C. Hartwich.**

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.

In zwei Bänden.

Erster Band.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1891.

319 F

4° M. med. 172 k (1

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

4° M. med. 172 k
9 15

Bekanntmachung,

betreffend

das Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Der Bundesrath hat in der Sitzung vom 12. Juni 1890 beschlossen, dass das

Arzneibuch für das Deutsche Reich, dritte Ausgabe
(Pharmacopoea Germanica, editio III),

vom 1. Januar 1891 ab an Stelle der zur Zeit in Geltung befindlichen *Pharmacopoea Germanica, editio altera,* treten soll.

Dies wird hierdurch mit dem Bemerken zur öffentlichen Kenntniss gebracht, dass das Arzneibuch in R. v. Decker's Verlag (G. Schenck) zu Berlin erscheinen und im Wege des Buchhandels zum Ladenpreise von 2 *M.* für ein brochirtes und von 2 *M.* 30 Pf. für ein gebundenes Exemplar zu beziehen sein wird.

Berlin, den 17. Juni 1890.

Der Reichskanzler.

In Vertretung:

gez. **von Boetticher.**

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Vorrede

zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Dritte Ausgabe.

Im Anschluss an eine bei den Berathungen über die zweite Ausgabe der deutschen Pharmakopöe gegebene Anregung hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 17. Februar 1887 beschlossen:

1. In Verbindung mit dem Kaiserlichen Gesundheitsamte wird eine ständige Kommission errichtet, welcher die Aufgabe obliegt, die Beschlüsse des Bundesrathes über periodisch herbeizuführende Berichtigungen und Ergänzungen der Pharmakopöe vorzubereiten. Die Kommission hat zu diesem Behufe das einschlägige Material zu sammeln, zu sichten und zu prüfen, sowie in Zwischenräumen von etwa zwei Jahren ihre bestimmt formulirten Anträge auf Berichtigung und Ergänzung der Pharmakopöe dem Reichskanzler zur weiteren Veranlassung zu unterbreiten.
2. Den Vorsitz in der Kommission führt der Direktor des Gesundheitsamtes, welchem auch die Leitung der laufenden Geschäfte obliegt. Die Bureauarbeiten werden im Gesundheitsamte ausgeführt.
3. Die Kommission besteht ausser dem Vorsitzenden aus denjenigen ausserordentlichen Mitgliedern des Gesundheitsamtes, welche eine Stellung in der obersten Medizinal-Verwaltungsbehörde eines Bundesstaates einnehmen, und aus weiteren Mitgliedern, welche vom Reichskanzler ernannt werden. Die Zahl der letzteren ist vorläufig nicht über 12 zu bemessen. Die Mitglieder erhalten Reisekosten und Tagegelder für die durch die Sitzungen der Kommission bedingte Abwesenheit von ihrem Wohnorte. Die Gewährung einer besonderen Vergütung für erhebliche Arbeitsleistung, sowie für die den Mitgliedern durch experimentelle oder literarische Arbeiten etwa erwachsenden baaren Auslagen bleibt vorbehalten.
4. Die durch die Errichtung der Kommission bedingten Kosten werden aus den Fonds des Gesundheitsamtes bestritten.

In Ausführung dieses Beschlusses hat der Reichskanzler 12 Vertreter der klinischen und praktischen Medizin, der Pharmakologie, der Pharmakognosie und der angewandten Chemie und Pharmazie zu Mitgliedern der ständigen Kommission zur Bearbeitung der Pharmakopöe — zunächst bis zum Ablaufe des Jahres 1891 — ernannt. Zum Vorsitzenden wurde der Direktor des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bestimmt; ausserdem gehören der Kommission in Gemässheit des Bundesrathsbeschlusses 8 ausserordentliche Mitglieder des Gesundheitsamtes an, welche in der obersten Medizinal-Verwaltungsbehörde eines Bundesstaates eine Stellung einnehmen.

Behufs Regelung des Geschäftsganges innerhalb der Kommission ist seitens des Reichskanzlers am 29. September 1887 eine Geschäftsordnung erlassen worden.

Es war zunächst Aufgabe der nunmehr gebildeten Kommission, das einschlägige Material zu sammeln und für ihre Berathungen zu sichten und zu prüfen. Zu dem Behufe erliess der Vorsitzende der Kommission im November 1887 eine öffentliche Bekanntmachung, in welcher alle für die Angelegenheit sich interessirenden Fachmänner ersucht wurden, durch Mittheilung ihrer Erfahrungen auf den in Rede stehenden Gebieten die Arbeiten der Kommission fördern zu helfen und bezügliche Beobachtungen und Vorschläge einzusenden. Die Sammlung und Ordnung der daraufhin eingehenden Zuschriften erfolgte im Kaiserlichen Gesundheitsamte, während daselbst gleichzeitig Auszüge aus den seit Erlass der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe erschienenen Fachwerken und Zeitschriften, soweit sie Aenderungs- und Ergänzungsvorschläge zur Pharmakopöe betrafen, gefertigt und übersichtlich zusammengestellt wurden.

Ende Juni des Jahres 1888 waren die Vorbereitungen soweit gediehen, dass mit der Vertheilung des angewachsenen Arbeitsmaterials unter die Mitglieder des Ausschusses, welcher aus den der Kommission angehörenden Apothekern, Chemikern und Pharmakognosten gebildet war, nach näherer Vorschrift der Geschäftsordnung begonnen werden konnte. Es wurden zunächst die gesammelten Vermerke zu den bisher in der Pharmakopöe enthaltenen Mitteln, für welche Abänderungs-, Streichungs- oder Ergänzungsvorschläge eingegangen waren, an die Ausschussmitglieder mit dem Ersuchen um Neubearbeitung vertheilt. Bezüglich aller derjenigen Arzneimittel aber, deren Neuaufnahme in die Pharmakopöe angeregt worden war, wurde, da deren Zahl sich auf nicht weniger als 1240 belief, zuvörderst eine Umfrage bei den dem Ausschusse nicht angehörigen (ärztlichen) Mitgliedern der Kommission veranstaltet, mit dem Ersuchen um Bezeichnung derjenigen, welche zur Aufnahme und demgemäss zur Bearbeitung zu empfehlen seien.

Wie zu erwarten, fand die überwiegende Mehrzahl der 1240 neu

in Vorschlag gebrachten Mittel bei keinem oder doch nur bei einzelnen der betreffenden Kommissionsmitglieder Befürwortung. Diejenigen in der bisherigen Pharmakopöe nicht enthaltenen Mittel (91), für deren Aufnahme sich eine grössere Anzahl jener Fachmänner ausgesprochen hatte, wurden zur Bearbeitung unter die Ausschussmitglieder vertheilt, ohne dadurch den Beschlüssen der Kommission wegen Aufnahme weiterer Mittel vorzugreifen.

Die hiernach formulirten Entwürfe wurden den übrigen Kommissionsmitgliedern, sowie einigen weiteren ausserordentlichen Mitgliedern des Kaiserlichen Gesundheitsamtes zur Kenntnissnahme und Beifügung etwaiger Bemerkungen übersandt.

Nachdem so ein genügend durchgearbeitetes Material fertiggestellt worden war, wurde der Ausschuss der ständigen Pharmakopöekommission zusammenberufen. In der Zeit vom 12. bis 19. Juni 1889 gelang es dem Ausschusse, eine Einigung bezüglich der Vorschriften, welche hinsichtlich der umgearbeiteten oder neu bearbeiteten Artikel zur Aufnahme in die Pharmakopöe vorzuschlagen waren, zu erzielen, auch wurden Berathungen betreffs der Reagentientabelle und Durchführung gleichmässiger chemischer Prüfungen gepflogen. Eingehende Erwägungen fanden besonders darüber statt, bei welchen Mitteln eine Prüfung auf Arsen- und auf Eisengehalt erforderlich, beziehungsweise entbehrlich sei. Im Ganzen wurde die Zahl solcher Prüfungen vermehrt und, soweit thunlich, immer ein und dasselbe Prüfungsverfahren zur Anwendung empfohlen.

Die von dem Ausschusse befürworteten Aenderungen waren so zahlreich und eingreifend, dass sich die Nothwendigkeit ergab, von der Herausgabe eines Nachtrages zu der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe abzusehen, vielmehr eine neue, dritte Gesammtausgabe zu veranstalten. Demgemäss wurde auf Grund der Berathungen des Ausschusses im Kaiserlichen Gesundheitsamte ein Entwurf zu einer neuen Ausgabe der Pharmakopöe ausgearbeitet.

In der Zeit vom 11. bis 19. Oktober 1889 trat die Gesammtkommission, deren Angehörige über die Arbeiten der Ausschussmitglieder im Laufenden erhalten waren, zusammen, um eine Entscheidung über die dem Bundesrathe zu machenden Vorschläge zu treffen. Den Berathungen der Gesammtkommission wohnten ordentliche Mitglieder des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, sowie zwei Kommissare der Königlich preussischen Militärverwaltung und, behufs Vertretung besonderer Interessen der Thierheilkunde, ein Lehrer der thierärztlichen Hochschule zu Berlin als Kommissar des Königlich preussischen Ministers für Landwirthschaft, Domänen und Forsten bei. Zu gleichem Zwecke hatte das thierärztliche ordentliche Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bereits vorher an den Verhandlungen theilgenommen, auch waren den

dem Veterinärwesen nahe stehenden, ausserordentlichen Mitgliedern des Gesundheitsamtes die Vorarbeiten zugängig gemacht worden.

Hinsichtlich der für das neue Arzneibuch zu wählenden Sprache hat weiterhin der Bundesrath am 21. November 1889 beschlossen, dass die Pharmakopöe in deutscher Sprache abzufassen sei, dass jedoch die Ueberschriften der einzelnen Artikel wie bisher in lateinischer Sprache weiter zu führen, und die deutschen Bezeichnungen daneben zu setzen seien.

Während der vorstehend bezeichneten Kommissions-Berathungen sind folgende besondere Gesichtspunkte als massgebend angesehen worden.

Soweit angängig, sollte die Beschreibung der bisher gebräuchlichen Mittel, namentlich der Rohdrogen, sich an diejenige in der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe anlehnen. Von Beifügung der Autornamen zu den Namen der Pflanzen und Thiere wurde auch fernerhin abgesehen.

Um eine Einheitlichkeit in der Art der Besprechung der einzelnen Mittel herbeizuführen, sollten stets nacheinander 1. die äusseren Merkmale und Kennzeichen beschrieben, 2. die Anforderungen an die Beschaffenheit und Reinheit der Körper aufgezählt werden; Vorschriften zur Darstellung sollten nur bei denjenigen Mitteln vorangeschickt werden, welche entweder in den Apotheken selbst bereitet zu werden pflegen, oder für welche die Innehaltung der gewählten Bereitungsvorschrift die Vorbedingung für die Herstellung des Mittels in der gewünschten Beschaffenheit bildet.

Formeln wurden den chemischen Verbindungen ebensowenig wie bisher beigefügt, auch wurde von der Aufstellung einer Atomgewichtstabelle Abstand genommen.

Ausser den amtlich eingeführten lateinischen und deutschen Benennungen jedes Mittels sind andere Namen grundsätzlich nicht in die Ueberschriften der einzelnen Mittel aufgenommen, jedoch wurde die Neuaufstellung und Beifügung eines möglichst umfassenden, alphabetisch geordneten Verzeichnisses der neben den amtlichen sonst noch gebräuchlichen Namen für erforderlich erachtet.

Die Löslichkeitsverhältnisse der in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Mittel sind in ausreichender Vollständigkeit bereits in den Beschreibungen der Mittel angegeben; von der Beifügung einer besonderen Löslichkeitstabelle ist daher abgesehen worden.

Die Liste der Reagentien aus der zweiten Ausgabe hat eine Umarbeitung und Vervollständigung erfahren. Sie enthält in ihrer neuen Gestalt besonders Flüssigkeiten und Lösungen, welche zur Feststellung und Prüfung der Arzneimittel Verwendung finden; feste, den gleichen

Zwecken dienende Stoffe sind nur insoweit aufgenommen, als sie sich im Arzneibuche selbst nicht bereits befinden.

Von der Aufstellung eines besonderen Verzeichnisses der Lösungen zu volumetrischen Prüfungen ist Abstand genommen, da diese ebenfalls nur als Reagentien aufzufassen sind, und in Folge dessen auch mit zu den qualitativen Prüfungen Verwendung finden. Die volumetrischen Lösungen beziehen sich auf + 15 Grad.

Wie schon in der zweiten, so ist auch in der neuen Ausgabe des Arzneibuches von der Gewichtsanalyse thunlichst abgegangen, und die Massanalyse möglichst allgemein durchgeführt worden.

Die Veränderungen des spezifischen Gewichtes einiger Flüssigkeiten sind für die Wärmegrade von + 12 bis 25 Grad in einer besonderen Uebersicht zusammengestellt worden.

Mit den Vorschriften über Aufbewahrung der Mittel (Tabelle B und C), sowie über Lichtabschluss ist im Allgemeinen über die Grenzen der zweiten Ausgabe nicht hinausgegangen worden. Das eigene Interesse des Apothekers muss indess dazu führen, durch zweckentsprechende Aufbewahrung und allgemeinere Anwendung des Lichtschutzes solche Veränderungen der Mittel zu verhindern, welche dieselben bei den amtlichen Besichtigungen als vorschriftswidrig erkennen lassen.

Die Bemühungen, Fremdwörter durch deutsche Ausdrücke zu ersetzen, sind begreiflicherweise nicht immer erfolgreich gewesen, da es vor Allem darauf ankam, Missverständnisse, welche bei einer Verdeutschung eingebürgerter, wissenschaftlicher Fremdwörter leicht unterlaufen können, sicher zu verhüten.

Für die Schreibweise des neuen Arzneibuches ist die in der Gesetzessprache des Reiches zur Zeit übliche Rechtschreibung im Allgemeinen zum Vorbilde genommen worden.

Zur weiteren Beachtung diene Folgendes:

1. Wo von Theilen die Rede ist, sind Gewichtstheile gemeint, wenn im Einzelfalle etwas anderes nicht ausdrücklich bestimmt ist.
2. Bei der Angabe der Lösungsverhältnisse bedeuten die Ausdrücke 1 = 10, 1 = 20 u. s. w., dass ein Theil Substanz in neun, bezüglich neunzehn Theilen Flüssigkeit u. s. w. zu lösen ist.
3. Unter Lösungen sind, soweit etwas anderes nicht ausdrücklich vorgeschrieben oder aus dem Zusammenhange zu entnehmen ist, wässerige Lösungen zu verstehen.
4. Die Lösungen von Reagentien entsprechen, wenn ein besonderes Lösungsverhältniss nicht angegeben ist, den in dem Reagentien-Verzeichnisse vorgeschriebenen Lösungen. Andererseits sollen die Stoffe, welche zur Herstellung der in letzterem Verzeichnisse genannten Lösungen verwendet werden, sowie die einfachen flüs-

sigen oder trockenen Reagentien den im Arzneibuche enthaltenen Vorschriften entsprechen. Sind besondere Vorschriften nicht gegeben, so müssen die benutzten Stoffe rein sein.

5. Unter Wasser ist stets, auch bei den Aufgüssen und Abkochungen, destillirtes Wasser zu verstehen.
6. Bei den Wärmeangaben ist überall das 100theilige Thermometer zur Grundlage genommen worden..
7. Sind bei den Prüfungen besondere Wärmegrade nicht angegeben, so ist eine Wärme von 15 Grad gemeint. Auch die volumetrischen Lösungen sind bei dieser Wärme zu bereiten und zu verwenden.
8. Die qualitativen Untersuchungen sollen in der Regel in Probirrohren von ungefähr 20 mm Weite, und zwar, soweit im Einzelfalle nicht anders bestimmt ist, mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit ausgeführt werden.
9. Das Mass der Zerkleinerung ist in der Weise festgestellt, dass

   grob zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 4 mm Maschenweite (Nr. 1),

   mittelfein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 3 mm Maschenweite (Nr. 2),

   fein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 2 mm Maschenweite (Nr. 3),

   grobe Pulver mittels eines Siebes, welches 10 Maschen auf 1 cm Länge zeigt (Nr. 4),

   mittelfeine Pulver mit einem solchen von 26 Maschen auf 1 cm (Nr. 5),

   feine Pulver mit einem solchen von 43 Maschen auf 1 cm (Nr. 6)

   fertiggestellt sein müssen.

   Die nach Massgabe der Siebe Nr. 1 bis einschliesslich Nr. 4 zerkleinerten Mittel sind von den beim Zerkleinern entstandenen feineren Theilen zu befreien.
10. Zur Bereitung pharmazeutischer Präparate sind die Pflanzentheile im getrockneten Zustande zu verwenden, sofern das Gegentheil nicht ausdrücklich vorgeschrieben ist.
11. Bei Anfertigung von Extrakten, Theegemischen, Salben, Tinkturen u. s. w. sind die in den betreffenden allgemeinen Artikeln enthaltenen Vorschriften zu beachten.
12. Das Maceriren geschehe bei 15 bis 20 Grad, das Digeriren bei 35 bis 40 Grad, in beiden Fällen unter wiederholtem Umrühren oder Bewegen der Gemische.

Vorwort.

Indem wir hiermit den ersten Band des Kommentares den Fachgenossen übergeben, sei es gestattet, in Kürze diejenigen Gesichtspunkte darzulegen, welche uns bei der Bearbeitung des Werkes und der Auswahl und Anordnung des Stoffes geleitet haben.

Als die in Aussicht genommene III. Auflage der Pharmakopoea Germanica, beziehungsweise das „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ greifbare Gestalt anzunehmen begann, da vereinigten sich die Unterzeichneten zur gemeinsamen Herausgabe des vorliegenden Kommentares in der Erwägung, dass bei der hohen Entwickelung der Hilfsdisciplinen der pharmaceutischen Wissenschaft die Kraft eines Einzelnen nicht mehr hinreiche, um ein Werk zu schaffen, welches den heutigen Anforderungen entspräche und genüge.

Zunächst wurde in kollegialer Berathung ein Arbeitsplan festgestellt, zu dessen Ausführung eine Anzahl hervorragender Fachgenossen ihre Mitwirkung zusagte. Es war damals und auch später aus den betheiligten Kreisen der Wunsch geäussert worden, der zu erwartende Kommentar solle die vorhergegangenen Kommentare zur Pharmacopoea Germanica I. und II. von Hager an Umfang nicht nur nicht übertreffen, er solle vielmehr, wenn möglich, etwas weniger umfangreich werden. — Diese Anregungen sind von uns in reiflichste Erwägung gezogen worden; das Ergebniss unserer Berathungen war der Entschluss, thunlichste Kürze anzustreben, im Uebrigen aber an dem ursprünglichen, sorgsam erwogenen Arbeitsplane festzuhalten.

Die Besorgniss, unser Kommentar könne dem gewöhnlichen Schicksale der Bücher anheimfallen, d. h. von Auflage zu Auflage an Dickleibigkeit zunehmen und schliesslich nur zu einem schwer erschwinglichen Preise erhältlich sein, dürfte nunmehr, nach Vollendung des ersten Bandes, wohl als unbegründet erkannt werden.

Es ist ferner überhaupt in Zweifel gezogen worden, ob Kommentare, welche über den Rahmen der einfachen Erklärung und Ergänzung des

Textes hinausgehen, heute noch als zeitgemäss gelten können. Es wurde betont, dass der litterarische Bestand der Apotheken heute ein anderer sei als vor Jahrzehnten, so dass in jeder Apotheke die Hilfsmittel vorhanden seien, sich über einen gegebenen Gegenstand auch anderweitig zu informiren. Indessen auch diese Aeusserung ist nicht im Stande gewesen, unsere Anschauungen über die Grundsätze, welche wir der Bearbeitung des Kommentares zu Grunde gelegt hatten, zu ändern; vielmehr sind wir der Ansicht geblieben, dass von dem Grundgedanken des Hager'schen Kommentares: Nicht nur den Text des Arzneibuches zu kommentiren, sondern von dem zu behandelnden Gegenstande ein möglichst vollständiges und getreues Bild, wenn auch bisweilen nur in den Umrissen, zu liefern, nicht abgewichen werden dürfe.

Bestimmend war für uns die Erwägung, dass jede Aufgabe von verschiedenen Beurtheilern naturgemäss in verschiedener Weise aufgefasst werden dürfte und dass im vorliegenden Falle sich ein abschliessendes Urtheil doch erst abgeben lasse, wenn das Werk zum grösseren Theile oder gänzlich vollendet vorliegen würde. Zudem konnten wir bezüglich des bedingungslosen Vorhandenseins der litterarischen Hilfsmittel in den Apotheken einige Zweifel nicht unterdrücken, endlich aber hielten wir es nicht für überflüssig, gelegentlich eines so wichtigen Zeitabschnittes, wie ihn das Inkrafttreten des Deutschen Arzneibuches für die deutsche Pharmacie thatsächlich bedeutet, die Ergebnisse der Arbeiten auf dem Gebiete der Pharmacie und ihrer Hilfsdisciplinen zu einem einheitlichen Ganzen zusammenzufassen.

Aus diesen Gründen haben wir es als unsere Aufgabe betrachtet, das Material, welches den Fachgenossen in der praktischen Ausübung ihres Berufes täglich durch die Hände geht, denselben wissenschaftlich näher zu rücken. Wir wissen, dass wir bei diesen Bestrebungen die Zustimmung eines grossen Theiles unserer ausübenden Fachgenossen besitzen, ein Umstand, welcher für uns um so wichtiger ist, als unser Kommentar vorzüglich für die in der Berufsthätigkeit stehenden Fachgenossen verfasst wurde.

Sollten also diese mit uns in der Auffassung unserer Aufgabe übereinstimmen, so würden wir daraus den Schluss ziehen, im Allgemeinen das Richtige ziemlich getroffen zu haben. Sollten Einige abweichender Ansicht sein, so würden wir uns mit der Erfahrung bescheiden müssen, dass es schwer, ja unmöglich ist, Allen Alles recht zu machen.

Um nun kurz unseren Standpunkt im Einzelnen zu skizziren, so hat uns die Erreichung folgender Ziele vorgeschwebt:

Zunächst beabsichtigten wir, in sich abgeschlossene Bearbeitungen zu schaffen, geeignet, das Verständniss für die Angaben und Forderungen des Arzneibuches im Zusammenhange mit den in Frage kommenden

wissenschaftlichen Disciplinen, nicht von denselben losgelöst, anzubahnen und zu ermöglichen. Hierzu erschienen zunächst kurze geschichtliche Notizen erforderlich, deren Nutzen allerdings nur der über dem Gegenstande Stehende voll zu würdigen in der Lage ist. Ferner sollte jede Bearbeitung denjenigen wissenschaftlichen oder technischen Standpunkt wiedergeben, welcher sich für einen gegebenen Gegenstand bis zum Tage der Drucklegung herausgebildet hat. Unser Bestreben, den umfangreichen und vielgestaltigen Stoff durch logische Entwickelung, Unzweideutigkeit im Ausdruck unseren Lesern leichter assimilirbar zu machen, dürfte wohl kaum einen Widerspruch erfahren.

Soweit die chemischen Bearbeitungen in Betracht kommen, wurde als Grundsatz aufgestellt, nach Möglichkeit nur praktisch Durchgearbeitetes vorzulegen. Aus diesem Grunde wurde vorher jede Reaktion ausgeführt und nahezu jedes Präparat ad hoc dargestellt. Es können somit die Angaben des Kommentares einen hohen Grad von Zuverlässigkeit für sich in Anspruch nehmen. Bei dem Umfange der Bearbeitung der einzelnen Aufsätze glauben wir im Allgemeinen die richtige Mitte eingehalten und namentlich die unorganischen und organischen Themata ziemlich gleichmässig behandelt zu haben. Dass den Säuren ein etwas breiterer Raum zugestanden wurde, wie derselbe auch für die Basen in Aussicht genommen ist, geschah mit Vorbedacht, und zwar aus dem Grunde, weil Säuren und Basen nun einmal in der praktischen Pharmacie eine ganz besonders wichtige Rolle spielen.

Bezüglich der Drogen ist es unser Bestreben gewesen, den Fachgenossen die zahlreichen und schönen Ergebnisse der modernen pharmakognostischen Forschung in aller Kürze vorzulegen mit der Absicht, den Apotheker anzuregen, dass er den pflanzlichen und thierischen Arzneimitteln wieder etwas mehr Aufmerksamkeit zuwende, als dies in den letzten Jahrzehnten der Fall war. Aus diesem Grunde haben wir auch der Mikroskopie der Drogen einen grösseren Raum zugestanden, als es bisher in Kommentaren üblich war. An vielen Stellen wird man bei aufmerksamem Studium finden, dass in der genauen Untersuchung der Drogen noch so manche Aufgabe ihrer Lösung harrt, einerseits um diejenigen Elemente aufzufinden, welche die medizinisch wirksamen Stoffe beherbergen, andrerseits zu erforschen, wie man eine jede Droge auch im feinst zerkleinerten Zustande von anderen unterscheiden kann. Diesem Theile des Kommentares haben wir zahlreiche Abbildungen der Stammpflanzen des grössten Theiles der fremden Drogen und der mikroskopischen Details nach den besten und neuesten Werken beigegeben und glauben damit vielen der Fachgenossen einen Dienst erwiesen zu haben.

In der nämlichen Weise haben wir versucht, den galenischen Präparaten, sowie der Technik der Pharmacie zu ihrem Rechte zu

verhelfen. Wenn es auch nicht möglich war, den diesbezüglichen Stoff erschöpfend zu behandeln, so sind wir doch bemüht gewesen, „Jedem etwas zu bringen“.

Da wo es uns nothwendig erschien, haben wir mit sachlicher Kritik nicht zurückgehalten. Wir hoffen, dass unsere kritischen Bemerkungen eine ebenso objektive Beurtheilung erfahren werden. Jedenfalls waren wir bestrebt, jedes persönliche Moment auszuscheiden.

Selbstverständlich sind wir bereit, auf jede von anderer Seite an unserem Kommentar geübte sachliche Kritik einzugehen und werden namentlich Hinweise auf Ungenauigkeiten, Irrthümer etc. jeder Zeit dankbar entgegennehmen.

Soweit andere Pharmakopoeen als die gegenwärtig gültige in Frage kamen, haben wir unsere Vergleiche im Allgemeinen auf die Pharmakopoea Germanica I und II beschränkt. Maassgebend für uns war die Erwägung, dass wir eben einen Kommentar zum Deutschen Arzneibuch verfassten, dass ferner weitergehende Vergleiche doch nur für einen geringen Bruchtheil der deutschen Apotheker praktisches Interesse besitzen und dass es endlich nicht abzusehen ist, wie lange die zu machenden Angaben absolute Gültigkeit — auf welche es doch hier wesentlich ankommt — haben werden. Aus allen diesen Gründen haben wir Vergleiche mit fremdländischen Pharmakopoeen im Interesse der Sache gänzlich weggelassen.

Der Apotheker, welcher sich der Führung unseres Kommentares anvertraut, kann sicher sein, dass wir bemüht waren, ihm den richtigen Weg zu zeigen, ihn vor Irrthum zu bewahren und ihm einen Ausblick über sein Fach von einem erhöhten Standpunkte aus zu ermöglichen. In wie weit es uns gelungen ist, dieses Ziel zu erreichen, müssen wir der Beurtheilung der in der Praxis stehenden Fachgenossen überlassen.

Der Verlagsbuchhandlung aber sprechen wir zum Schluss unseren Dank dafür aus, dass sie trotz des niedrigen Preises keine Anstrengung gescheut hat, um das Werk würdig und namentlich bezüglich der Abbildungen auch den weitgehenden Anforderungen der Neuzeit entsprechend auszustatten.

Ende März 1891.

H. Hager
Frankfurt a. O.

B. Fischer
Breslau.

C. Hartwich
Tangermünde.

Acetanilidum.

Antifebrin; Acetanilid; Acetyl-Phenylamin; Phenylacetamid.

Farblose, glänzende Krystallblättchen, ohne Geruch, von schwach brennendem Geschmacke, bei 113° schmelzend, bei 295° siedend. Sie lösen sich in 194 Theilen kaltem und etwa 18 Theilen siedendem Wasser, sowie in 3,5 Theilen Weingeist. In Aether und in Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen sind neutral.

Die kalte, gesättigte wässrige Lösung des Antifebrins, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändert die Farbe der letzteren nicht. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. 0,1 g Antifebrin, mit 1 ccm Salzsäure eine Minute lang gekocht, soll eine klare Lösung geben, welche, nach Zusatz von 2 ccm Karbolsäurelösung, durch Chlorkalklösung zwiebelroth getrübt und, nach hierauf erfolgter Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, sehr beständig indigoblau gefärbt wird. Erhitzt, hinterlasse Antifebrin keinen Rückstand. In Schwefelsäure löse es sich beim Schütteln ohne Färbung auf.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 4,0 g.

Geschichtliches: Das Acetanilid wurde 1843 zuerst von Gerhardt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin dargestellt. Später zeigte Williams, dass man es auch durch anhaltendes Kochen von Anilin mit Eisessig erhalten könne, eine Darstellungsmethode, nach welcher noch heute dieses Präparat in grossem Maassstabe erzeugt wird. Cahn und Hepp machten 1887 in der Kussmaul'schen Klinik zu Strassburg zufällig[1]) die Beobachtung, dass das Acetanilid temperaturerniedrigende Eigenschaften besitze; seitdem ist es, zunächst unter dem Namen „Antifebrin", ein vielfach verordnetes Arzneimittel geworden.

---

[1]) Es war Naphthalin verordnet worden. Das dem Bestande der Klinik entnommene Präparat zeigte indessen so merkwürdige temperaturherabsetzende Wirkung, dass man näher zusah und fand, das Präparat sei gar kein Naphthalin. Die chemische Untersuchung ergab dann, dass es Acetanilid war, worauf das letztere klinisch versucht wurde.

Chemie: Die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe (NH_2) des Anilins $C_6H_5NH_2$ sind sowohl durch Alkoholradicale (Alkyle) als auch durch Säurereste (Acyle) vertretbar.

Es entsteht dabei die Körperklasse der Anilide und zwar nennt man Anilide mit Alkoholresten „Alkoholanilide“, solche mit Säureresten „Säureanilide“:

	Alkoholanilide	Säureanilide
$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH.CH_3$	$C_6H_5NH(CH_3CO)$.
Anilin	Methylanilin	Acetanilid

Die Säureanilide bilden sich:

1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin:

$$\underset{\text{Anilin}}{2\,[C_6H_5NH_2]} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} = \underset{\text{salzsaures Anilin}}{C_6H_5NH_2.HCl} + \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5.NH.CH_3CO}.$$

2. Durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Anilin:

$$\underset{\text{Anilin}}{2\,[C_6H_5NH_2]} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{[CH_3CO]_2O} = H_2O + \underset{\text{Acetanilid}}{2\,[C_6H_5NH.CH_3CO]}.$$

3. Durch Einwirkung von Anilin auf Säureäther:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Essigäther}}{CH_3COOC_2H_5} = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5NH.CH_3CO}.$$

4. Durch Erhitzen von Anilin mit Säuren, z. B. von Anilin mit Essigsäure.

Die Säureanilide sind durchweg gut krystallisirte, schwerlösliche Körper; sie werden durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder mit ätzenden Alkalien wieder in ihre Componenten, nämlich in die Säure und in Anilin gespalten, z. B.

$$\begin{array}{r|l} C_6H_5NH. & CH_3CO \\ +\ H & OK \end{array} \qquad \begin{array}{r|l} C_6H_5NH. & CH_3CO \\ H. & OH \\ \hline H & Cl \end{array}$$

Darstellung: Die Darstellung des Acetanilides im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht nur möglich, sondern als diejenige eines lehrreichen Uebungspräparates sogar zu empfehlen. Man mischt in einem Rundkolben a (Fig. 1) von 400—500 ccm Fassungsvermögen 100 g Anilin[1]) mit 100 g Eisessig (*Acid. acetic. glaciale*), setzt auf den Kolben einen weichen Korken und in diesen ein etwa 2 Meter langes und 1 cm im Lichten weites Glasrohr b ein. Der so vorbereitete Kolben wird nun, indem man das Glasrohr etwa in seiner Mitte durch eine Klammer festgespannt, auf ein Sandbad oder, wie in Fig. 1 angegeben, auf ein Drahtnetz gestellt. Man erhitzt nun den Kolbeninhalt allmählich und sobald er in's Sieden gelangt, wird die Flamme so regulirt, dass die Flüssigkeit beständig in nicht allzustürmischem Sieden bleibt. Nach einigen (6) Stunden zieht man eine Probe mit Hülfe einer als Stech-Heber dienenden Glasröhre und sieht zu, ob die Probe beim Eintragen in verdünnte (1:10) Natronlauge in kurzer Zeit vollständig fest wird, oder ob sich ölige Tropfen abscheiden und der Geruch des Anilins noch kenntlich macht. Ist das letztere der Fall, so muss weiter erhitzt werden. Ist dagegen unverändertes Anilin nicht mehr vorhanden, so entfernt man die Flamme und lässt etwas erkalten.

Inzwischen hatte man den in Fig. 2 veranschaulichten Apparat zusammengestellt. Man giesst nun den etwas röthlich aussehenden Kolbeninhalt — möglichst ohne dabei Essigsäuredämpfe einzuathmen — in den Fractionskolben a, fügt, um das „Stossen“ zu verhindern, eine Messerspitze voll *Talc. venet.* zu, ver-

---

[1]) Es ist nicht nöthig, das theure, reine Anilin (*Anilin. pur.*) der Drogisten zu verwenden. Es genügt das sog. „Anilin für Blau“ zu benutzen, welches fast frei von Toluïdin und verhältnissmässig billig ist. Man macerirt dieses Anilin zweckmässig zunächst über einigen blanken Natriumstücken und destillirt es dann über diesen aus einem Fraktionskolben mit vorgelegtem Glasrohr (Fig. 2) in ein trocknes Gefäss ab. Man unterbricht die Destillation, wenn das Thermometer über 185° hinausgeht. Die Natriumstücke sind nach beendigter Operation sofort unschädlich zu machen.

schliesst den Kolben mit dem das Thermometer enthaltenden Korken, spannt den Kolben in das Stativ ein und verbindet ihn mit dem als Luftkühler dienenden Glasrohr b. Als Vorlage benutzt man zunächst ein beliebiges Kölbchen, das man auf einen Strohkranz mit aufgelegtem Handtuch legt. Das Quecksilbergefäss des Thermometers darf die Wandungen des Kolbens nirgends berühren und muss etwas unterhalb des dünnen Abzugsrohres stehen.

Man beginnt nun sehr allmählich den Kolben zu erhitzen und stellt sich eine saubere Porcellanschale in die Nähe, um beim Springen des Kolbens dieselbe sofort unter den letzteren zu setzen. Das bei der Reaktion gebildete Wasser verdichtet sich nach und nach im oberen Theile des Kolbenhalses. Man lüftet bisweilen den Korken mit dem Thermometer und wischt es mittels eines mit Filtrir-Papier umwickelten Glasstabes aus. Wenn das Thermometer über 100° gestiegen ist, so geht die noch überschüssige Essigsäure weg und es kommt ein Punkt, wo die Dampfentwickelung fast aufhört. Plötzlich beginnt die Thermometersäule zu steigen und bei 295° destillirt nun das Acetanilid über. Man lässt zunächst einige Gramme übergehen, dann wechselt man rasch die

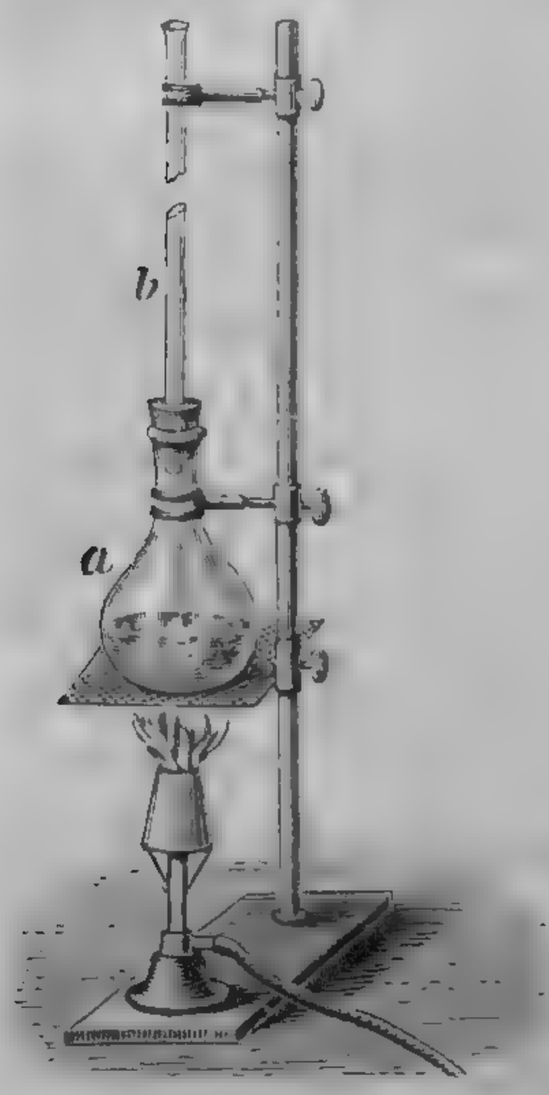


Fig. 1.

Fig. 2.

Vorlage gegen einen nicht zu dickwandigen 300—400 ccm fassenden Rundkolben um und destillirt nun in ruhigem Tempo weiter. Krystallisirt das Destillat in den Abzugsröhren, so erhitzt man die betreffenden Stellen so lange mit der hin und her bewegten Flamme, bis die Krystalle wieder verflüssigt sind. Bei der Destillation hat man darauf zu achten, dass die Flamme nicht Theile des Kolbens trifft, welche nicht mit Flüssigkeit bedeckt sind, andernfalls könnte leichte Verkohlung des Inhaltes erfolgen, auch das Thermometer falsche Angaben machen. Man unterbricht die Destillation, wenn das Thermometer über 295° hinaus geht, wobei das Destillat in der Regel auch gelbe Färbung annimmt. Wenigstens wechselt man alsdann die Vorlage.

Der Rundkolben mit dem überdestillirten Acetanilid wird, wenn letzteres erstarrt sein sollte, über freier Flamme oder auf dem Sandbade bis zum Schmelzen des Inhaltes erwärmt und die flüssige Masse alsdann in eine grössere, $2^1/_2$ Liter Wasser enthaltende Porcellanschale eingegossen. Man erhitzt die letztere bis zur Auflösung des Acetanilides, filtrirt noch heiss und sammelt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle. Die Mutterlaugen geben durch Einengen eine zweite Krystallisation. — Sollten die Krystalle gefärbt ausgefallen sein, so erhält man sie durch nochmalige Krystallisation unter Zusatz von etwas gewaschener und frisch geglühter Knochenkohle farblos.

Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher: Anilin und Essigsäure vereinigen sich zunächst zu essigsaurem Anilin, welches sich beim Erhitzen in Acetanilid und Wasser spaltet

$$C_6H_5NH\boxed{H + HO}OC\,CH_3 = H_2O + C_6H_5NH.CH_3CO.$$

Eigenschaften: Geschmolzenes und wieder erstarrtes Acetanilid bildet schwach gelbliche, wallrathartig durchscheinende, blättrig-krystallinische Massen; aus Wasser krystallisirt stellt es farblose, geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, glänzende Krystallblättchen (rhombische Tafeln) dar. Es schmilzt bei 113° und siedet ohne Zersetzung bei 295°. Von kaltem Wasser bedarf es zur Lösung 194 Th., von siedendem 18 Th. Es löst sich ferner in 3,5 Th. Alkohol, auch in Aether und in Chloroform leicht. Es ist weder leicht flüchtig, noch hygroskopisch, noch auch in reinem Zustande gegen Licht empfindlich.

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien sowohl, wie mit Salzsäure wird Acetanilid in Anilin und Essigsäure gespalten. (s. vorher.)

Prüfung: 1. Die wässrige Lösung ist neutral (saure Reaction würde Essigsäure anzeigen; freies Anilin bläut dagegen rothen Lackmusfarbstoff nicht). 2. Die kalte gesättigte wässerige Lösung, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändert die Farbe des letzteren nicht (Antipyrin = roth, Thallin = grün, Anilinsalze = grünschwarz). — 3. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe (nämlich von Anilin s. vorher); auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. (Das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Anilin giebt wie alle primären Amine mit Chloroform und ätzenden Alkalien widerlich riechendes Isonitril, hier Isocyanphenyl $C_6H_5N.C$. Das benutzte Reagensglas ist nach dem Versuch sofort im Freien zu beseitigen, da alle Isonitrile stark giftig sind.) — 4. 0,1 g Antifebrin (d. h. Acetanilid) mit 1 ccm Salzsäure eine Minute lang gekocht, gebe eine klare Lösung (in welcher sich jetzt zum Theil salzsaures Anilin befindet), welche nach Zusatz von 2 ccm Karbolsäurelösung (1 + 19) durch eine filtrirte Chlorkalklösung zwiebelroth getrübt wird, welche Färbung durch darauffolgende Uebersättigung mit Ammoniak in indigoblau übergeht. (Indophenolreaction, die übrigens auch das Phenacetin giebt.) Der Schwerpunkt ist hier auf das mindestens eine Minute fortgesetzte Kochen zu legen. — 5. Erhitzt hinterlasse das Antifebrin keinen Rückstand; man wird etwa 0,5 g des Präparates auf einem blanken Platinblech oder -Deckel über der Flamme erhitzen, bis dasselbe verflüchtigt ist. Wenn sich die Dämpfe entzünden sollten, muss bis zur Verbrennung der abgeschiedenen Kohle erhitzt werden (ein Rückstand würde unorganische Verunreinigungen anzeigen, die selten vorkommen werden, da bei der Darstellung unorganische Substanzen gar nicht verwendet werden). — 6. Farblose Löslichkeit in Schwefelsäure; man schwenkt einen sauberen und trockenen Reagircylinder mit conc. reiner Schwefelsäure aus, füllt alsdann etwa 5 ccm der Säure ein, giebt ungefähr 0,1 g Acetanilid hinzu und löst durch sanftes Umschwenken. Die Lösung muss farblos sein; Dunkelfärbung würde auf Zusatz von Zucker hinweisen, andere Färbungen auf färbende Verunreinigungen. Man beachte jedoch, dass auch mechanisch beigemengte Papierfasern Dunkelfärbung verursachen können. Die Lösung enthält zum Theil schwefelsaures Anilin, denn nach dem Verdünnen mit Wasser färbt sie Lignin (z. B. ein Stück Zeitungspapier) deutlich gelb.

Im Uebrigen ist für die Reinheit des Präparates in erster Linie wichtig das Zutreffen des Schmelzpunktes und des Siedepunktes, da diese beiden durch das Vorhandensein der homologen Anilide (Acettoluidide und Acetxylidide), welche ähnlich wie Acetanilid reagiren, ganz erheblich beeinflusst werden.

Aufbewahrung: Vorsichtig!

Wirkung und Anwendung: Aeusserlich als nicht-giftiges, die Eiterung beschränkendes Antisepticum, z. B. als Streupulver in der Wundbehandlung, indessen nur selten. Innerlich bewirkt es beim fiebernden, nicht aber beim ge-

sunden Menschen Temperaturherabsetzung und wirkt in dieser Hinsicht etwa 4 mal so stark als Antipyrin. Als Nebenwirkungen stellen sich Schweisse und Cyanose, auch Collaps ein. Ausserdem wirkt es als Antineuralgicum bei Hemikranie (Migräne), Tabes dorsalis, Gelenkrheumatismus. Bei Malaria ist es wirkungslos, da Abnahme der Spirillen im Blute nicht stattfindet. Verwendungsform meist in Pulvern zu 0,25—1,0 g mehrmals täglich. Bei Kindern und schwächlichen Personen ist Vorsicht geboten.

Physiologisches: Vom menschlichen Organismus wird das Acetanilid nach Moerner theilweise zu Acetylparaamidophenol $C_6H_4(NH\,CH_3\,CO)(OH)$ (1:4) oxydirt und als eine Aetherschwefelsäure des letzteren ausgeschieden. Ob daneben noch eine andere Aetherschwefelsäure gebildet wird, ist nicht nachgewiesen. Da die genannte Aetherschwefelsäure die Menge des Acetanilides aber nicht erreicht, der Harn auch linksdrehend sein kann, so nimmt Verf. an, dass ein der Aetherschwefelsäure entsprechendes Glycuronsäurederivat gebildet wird.

Um Antifebrin oder seine Umwandlungsproducte (s. vorher) im Harn nachzuweisen, kocht man 10 ccm Harn im Reagensglase mit 1—2 ccm Salzsäure; nach dem Erkalten setzt man 2 ccm einer 3 procentigen Carbolsäurelösung und etwas filtrirte Chlorkalklösung hinzu; die Flüssigkeit wird roth und beim Uebersättigen mit Ammoniak blau (Indophenolreaction). — Oder man schüttelt den Harn mit Chloroform aus und erhitzt den Verdampfungsrückstand des Chloroformauszuges in einer Porcellanschale mit Mercuronitrat; bei Anwesenheit von Antifebrin entsteht eine intensiv grün gefärbte Schmelze, die sich in Alkohol mit grüner Farbe löst (Y. von).

Acetum.

Essig; Weinessig; Acetum crudum; Acetum vini; Vinaigre; Vinegar.

Klare, fast farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmacke und dem stechenden Geruche der Essigsäure, in 100 Theilen 6 Theile Essigsäure enthaltend.

Der Essig muss klar sein und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. 20 ccm müssen, nach Vermischung mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, ein Filtrat geben, welches weder Schwefelsäure noch Chlor enthält. Werden 2 ccm Essig vorsichtig mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Der Verdampfungsrückstand von 100 ccm Essig soll nicht mehr als 1,5 gr betragen. Derselbe darf einen scharfen Geschmack nicht zeigen und muss eine alkalisch reagirende Asche geben.

10 ccm Essig müssen 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Geschichtliches. Die Bereitung des Essigs aus zuckerhaltigen Fruchtsäften durch saure Gährung war schon zu Moses Zeiten bekannt (4. Buch Moses 6, V. 3). Der griechische Arzt Hippokrates (470—360 v. Chr.) wendete Essig als Arznei an. Posca, Potus nannte man die Limonade der altrömischen Soldaten, welche aus Wasser und Essig, auch mit geschlagenen Eiern durchmischt, bestand. Bei Livius findet sich die wenig wahrscheinliche Angabe, dass Hannibal bei dem Zuge über die Alpen die Felsen mit Feuer und Essig mürbe gemacht habe. Geber im 8. Jahrhundert n. Chr. destillirte den Essig,

um ihn zu reinigen. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert verstand es schon, einen starken Essig durch Erhitzen des Grünspans in Glasretorten darzustellen, und wusste auch, dass bei der Destillation des Essigs zuerst ein schwächerer übergeht. Die alten Alchymisten stellten eine saure Flüssigkeit durch trockne Destillation organischer Substanzen dar und nannten den Essig aus der Holzdestillation brenzliche Holzsäure, den Essig aus der Destillation von Manna, Gummi, Zucker etc. brenzliche Schleimsäure. Glauber giebt 1648 an, dass man zwei Fässer mit Holzstücken, Zweigen und Blättern füllen, mit Wein übergiessen und dann abwechselnd aus dem einen Fasse die Flüssigkeit in das andere übergiessen solle (Elementa chim. II, Proc. 50). Boerhave (1700) erkannte, dass der Essiggährung die weingeistige vorausgehen müsse. Die Fabrikation des Essigs aus verdünntem Weingeist, die sogenannte Schnellessigfabrikation, wurde 1823 zuerst von Schützenbach versucht.

Darstellung. Als Essig bezeichnet man eine Flüssigkeit, welche eine stark verdünnte Essigsäure darstellt. Die Darstellung des Essigs geschieht nach drei unter sich gänzlich abweichenden Methoden:

1. Durch Gährung alkohol- oder zuckerhaltiger Flüssigkeiten, wobei letztere zwei Gährungsstadien durchlaufen. Im ersten Stadium wird durch ein besonderes Ferment (*Mykoderma cerevisiae*) der Zucker in Weingeist, im zweiten der Weingeist durch die Thätigkeit des Essigsäurefermentes (*Mykoderma aceti* oder *Bacillus aceticus*) in Essigsäure übergeführt. Weinessig, Obstessig, Malzessig, Bieressig, Getreideessig, Zuckerrübenessig sind Produkte dieser Gährung.

2. Durch Umwandlung des mit Wasser verdünnten Weingeistes in Essig unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und wahrscheinlich ebenfalls unter Mitwirkung des Essigsäurefermentes. Spritessig, Branntweinessig oder Schnellessig ist das Produkt dieses Vorganges.

3. Durch Erhitzen und Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefässen oder, was dasselbe ist, durch trockne Destillation des Holzes. Holzessig ist das Produkt dieser Darstellung.

I. Darstellung des Essigs auf physiologischem Wege durch Gährung zucker- oder alkoholhaltiger Flüssigkeiten.

a) Weinessig. Grosse Fässer von 300—500 Liter Rauminhalt, Mutterfässer oder Mütter genannt, werden in einem 20—30° C. warm gehaltenen Raume (Gährraum) zu mehreren Reihen neben einander gelegt, jedes Fass mit 100 Liter heissem fertigen Essig und 10 Liter Essiggut, hier in Wein bestehend, beschickt. Alle 8 Tage, während welcher Zeit der Wein in Essig verwandelt ist, wird der Zusatz von jedesmal etwa 10 Liter Wein wiederholt, bis das Mutterfass zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes aufgefüllt ist. Ungefähr 14 Tage nach dem letzten Weinzusatz ist die Essigbildung beendigt und man zieht die Hälfte des Essigs ab, um zu der im Fasse verbleibenden anderen Hälfte des Essigs von Woche zu Woche wiederum circa je 10 Liter Wein hinzuzusetzen. Diese Essigbereitung wird bei Verwendung des Weines als Essiggut in dem nämlichen Fasse circa 6 Jahre fortgesetzt, worauf dann die Fässer durch das Absetzen von Ferment, Weinstein und Essigmutter (s. w. unten) mit einem Uebermaass todten Schlammes angefüllt sind, so dass eine Entleerung und Reinigung derselben nöthig wird.

Die Anwendung von heissem Essig erfolgt, um etwa vorhandene „Essigaale“ zu tödten; das zur Essigbildung nothwendige Essigsäureferment würde bei Benutzung ganz neuer Materialien aus der Luft in die Flüssigkeit gelangen, bei Anwendung gebrauchter Fässer ist es in den letzteren schon enthalten.

b) Malzessig. Die Bereitung des Malzessigs ist wenig von der des Weinessigs verschieden; nur das periodische Nachfüllen von Essiggut findet nicht

statt, sondern die Mutterfässer oder Säurefässer werden alsbald mit der ganzen Menge Essiggut beschickt und mehrere Wochen hindurch dem Processe der Essigbildung überlassen. Das Essiggut ist hier die Würze, welche 2—3 Tage der weinigen Gährung ausgesetzt war und in Malzwein verwandelt ist. Die Würze bereitet man durch Einteigen von circa 100 Theilen Gerstenluftmalz, 5 Theilen Weizenluftmalz, 400 Theilen Wasser von 50° und darauffolgendes Durchmischen mit 750 Theilen siedendem Wasser. Die klar abgezogene Würze wird zur Einleitung der alkoholischen Gährung mit 20 Theilen Bierhefe versetzt und einige Tage bei 20—25° der weinigen Gährung überlassen, worauf sie als Essiggut zur Verwendung kommt.

c) **Rübenessig.** Seit ungefähr 50 Jahren hat sich auch die Essigbereitung aus dem Safte der Runkelrübe in Frankreich und England eingebürgert. Die Methode (von Neale und Duyk) besteht darin, den durch Pressen gewonnenen Runkelrübensaft (spec. Gew. 1,035—1,045) so weit mit Wasser zu verdünnen, dass er ein spec. Gew. von 1,025 zeigt, ihn aufzukochen, zu koliren und unter Beihilfe von Hefe der weinigen Gährung zu unterwerfen. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird nun mit einem gleichen Vol. Essig gemischt, in Bottiche von circa 100 000 Liter Rauminhalt gebracht und in dieselben, auf circa 22,5° C. erwärmt, ein continuirlicher, in feine Strahlen zertheilter Luftstrom hineingeblasen. Nach Leplay's Methode unterwirft man die in Scheiben und Stücke zerschnittenen Rüben der weinigen Gährung und benutzt die Rübentrester wie die buchenen Holzspähne in der Schnellessigfabrikation.

In ähnlicher Weise stellt man aus anderen zucker-, stärke- oder alkoholhaltigen Materialien, z. B. Obst, Getreide, Bier u. s. w. Essig durch Gährung dar, welcher dann je nach den benutzten Ausgangsmaterialien Obstessig, Getreideessig, Bieressig u. s. w. genannt wird. Vom Weinessig abgesehen, der bei uns in Deutschland als „Luxusessig" zu betrachten ist, haben die so erzeugten Essigsorten nur sehr beschränkte Wichtigkeit.

Gemeinsam ist den bis jetzt genannten Methoden, dass das Hineingelangen des Essigsäurefermentes in das Essiggut mehr oder weniger dem Zufall überlassen ist. Das vermeidet:

d) **Pasteur's Methode.** Die vorerwähnte Bereitungs-Methode der Weinessigbereitung, Methode von Orleans genannt, ist von dem französischen Chemiker Pasteur entsprechend neueren Forschungen, nach welchen die Essigbildung die Folge eines physiologischen Processes ist, ausgebildet worden. Pasteur giebt in die circa 125 Liter fassende Fässer ein Gemisch aus 2 Theilen Weingeist, 1 Theil Essig und 97 Theilen Wasser, unter Zusatz einer Spur Calciumphosphats oder Natriumphosphats, und bringt auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Portion Essigsäureferment, welches einem anderen Mutterfasse entnommen ist. Dieses durch Millionen Individuen repräsentirte Ferment vermehrt sich bei günstiger Temperatur sehr schnell und bedeckt vor Ablauf eines Tages die ganze Oberfläche des Essiggutes. Nach 24—48 Stunden geschieht nun ein frischer Zusatz von Essiggut, wie Wein, weingeisthaltigem Wasser, durch die weinige Gährung weingeisthaltig gewordenem Malzaufguss etc. Ist ein Mutterfass bis zu $^2/_3$ seines Rauminhaltes angefüllt, so zieht man den Essig ab und sammelt das Essigsäureferment, um dieses alsbald wiederum in das auf's Neue mit dem weingeistigen Essiggute beschickte Mutterfass einzutragen. Wichtig ist für den Fortgang der Essiggährung, dass dem Essigsäurefermente in dem Essiggute stets Weingeist zu Gebote steht. Fehlt es an Weingeist, so wird von dem Ferment die schon gebildete Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Es darf ferner der gesammelte Essigpilz nicht lange seiner Thätigkeit auf Weingeist entzogen werden, wenn seine oxydirende Kraft erhalten bleiben soll. Endlich ist eine zu starke Entwickelung des Essigpilzes zu vermeiden, da im andern Falle die Thätigkeit desselben eine bedeutend vermehrte und damit eine theilweise Zerstörung der bereits gebildeten Essigsäure die Folge ist.

Bei dieser Methode der Essigerzeugung sind zu einem ungestörten Fortgange

derselben folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Das Essiggut muss bis zu 3 Proc. Weingeist enthalten. Ein grösserer oder zu geringer Weingeistgehalt verlangsamt die Essigbildung. 2. Eine Temperatur nicht unter 15° C. und nicht über 35° C. Bei einer Temperatur unter + 7° C. hört die Essigbildung auf, unter + 15° C. ist sie gering und langsam, über 35° C. dagegen sehr schnell und heftig, so dass gleichzeitig theils eine Zersetzung der Essigsäure durch die gesteigerte Lebensthätigkeit des Essigsäurefermentes, theils eine Verdampfung des Weingeistes stattfindet. 3. Ungestörter Luftzutritt. Die die Oberfläche des Essiggutes bedeckende Schicht des Essigsäurefermentes entzieht der Luft Sauerstoff und die stickstoffreichere, also leichtere Luft steigt in die Höhe, um der sauerstoffreicheren und daher schwereren Luft Platz zu machen. Die Essigsäurebacillen verwandeln den Weingeist in die specifisch schwerere Essigsäure, welche nach dem Boden des Muttergefässes zu niedersinkt, während weingeistreichere, deshalb spez. leichtere Flüssigkeit an die Oberfläche steigt.

Das Pasteur'sche Verfahren charakterisirt sich dadurch, dass es das Essigsäureferment förmlich züchtet und die „Reinkultur" desselben zielbewusst in das Essiggut einsäen lässt.

II. Darstellung von Essig aus verdünntem Weingeist durch Oxydation.

a) Auf chemischem Wege. Vor 60 Jahren beobachtete Doebereiner, dass mit Luft gemengte Alkoholdämpfe beim Ueberleiten über Platinmohr oder Platinschwamm fast augenblicklich zu Essigsäure oxydirt werden. Man hat versucht, diese Reaktion technisch zu verwerthen, doch scheiterten die Versuche daran, dass erstlich das Platinmohr doch nicht energisch genug wirkt und dann daran, dass die so gebildete Essigsäure sehr viel Aldehyd enthält.

b) Schnellessigfabrikation. 1. Boerhave lehrte bereits (1730) ein Verfahren der schnelleren Essigdarstellung, das heute noch hier und da Anwendung findet. Der Apparat besteht aus zwei 3 m hohen und 1,3 m weiten Bottichen auf 0,5 m hohen Unterlagen. 0,3 m über dem Boden liegt in jedem Bottiche ein durchlöcherter Boden, über welchem Weintraubenkämme und Rappen bis zum Rande des Bottichs aufgeschüttet sind. Der eine Bottich wird ganz, der andere nur halb mit Wein gefüllt, und nach 24 Stunden zieht man aus dem vollen Bottiche so viel des Flüssigen ab, als zum Vollmachen des halbvollen Bottichs nöthig ist. Nach weiteren 24 Stunden zieht man aus letzterem Bottich wiederum die Hälfte ab und füllt sie in den ersteren zurück. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Wein in Essig verwandelt ist, was in 2—3 Wochen geschehen sein kann. Bei einer Temperatur von circa 25° C. und zwölfstündigem Umfüllen ist die Essigbildung in der halben Zeit vollendet. Die Traubenkämme haben hier dieselbe Wirkung wie die Buchenholzspäne der neueren Schnellessigfabrikation, welche im Jahre 1823 von Schützenbach zu Edingen im Breisgau als ein Fabrikgeheimniss für 1500 Thaler verkauft wurde.

2. Schützenbach'sche Methode. Das Princip der Schnellessigfabrikation ist, das Essiggut bei einer die Essigbildung befördernden Temperatur inniger und öfter mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, es beruht also auf einer Oxydation des Weingeistes in kürzester Zeit. Der Apparat besteht aus mehreren eichenen, etwas konischen Bottichen von 2,5—3 m Höhe und circa 1,2 m Weite, Gradirfässer oder Essigbildner genannt. Ungefähr 30 cm über dem Boden ist in jedem Bottiche ein zweiter siebartig durchlöcherter Boden angebracht, welcher mit ausgekochten und mit Essig getränkten buchenen Hobelspänen überschichtet ist. Etwa 17,5 cm vom oberen Bottichrande liegt innerhalb ein hölzerner Ring, welcher als Stützpunkt einer Siebbütte (*d*), eines hölzernen Gefässes mit siebartig durchlöchertem Boden, dient. In den kleinen Sieb- und Tröpfellöchern hängen Stücke baumwollener

Fäden, welche oberhalb, damit sie nicht durch die Löcher fallen, zu einem Knoten verdickt sind. In die Siebbütten wird das bis auf 35° C. erwärmte Essiggut, z. B. ein Gemisch aus 1 Thl. 60proc. Weingeist, 5 Thl. Wasser und 2 Thl. Essig, oder ein Gemisch aus Weingeist, Wasser und Essig mit gegohrener Malzwürze gegossen; es tröpfelt nun an den Fäden langsam auf die Hobelspäne nieder, auf denselben sich ausbreitend. Damit ungehindert atmosphärische Luft zu den Hobelspänen hinzutreten und die sauerstoffärmere Luft austreten kann, sind in der Nähe des unteren Siebbodens und unter dem oberen Holzringe zwei Reihen schräg in der Richtung von oben nach unten, 1,5 cm weite Löcher (*e*) in die Bottichwandung gebohrt, und in den Boden der Siebbütte drei weite offene Glasrohre (*c*) eingesetzt, durch welche letztere die Luft hauptsächlich aus dem Bottich austritt. Als Zapfrohr dient ein gläsernes Heberrohr (*g*), welches bis zur untersten Löcherreihe aufsteigt und die Flüssigkeit nur in soweit ab-

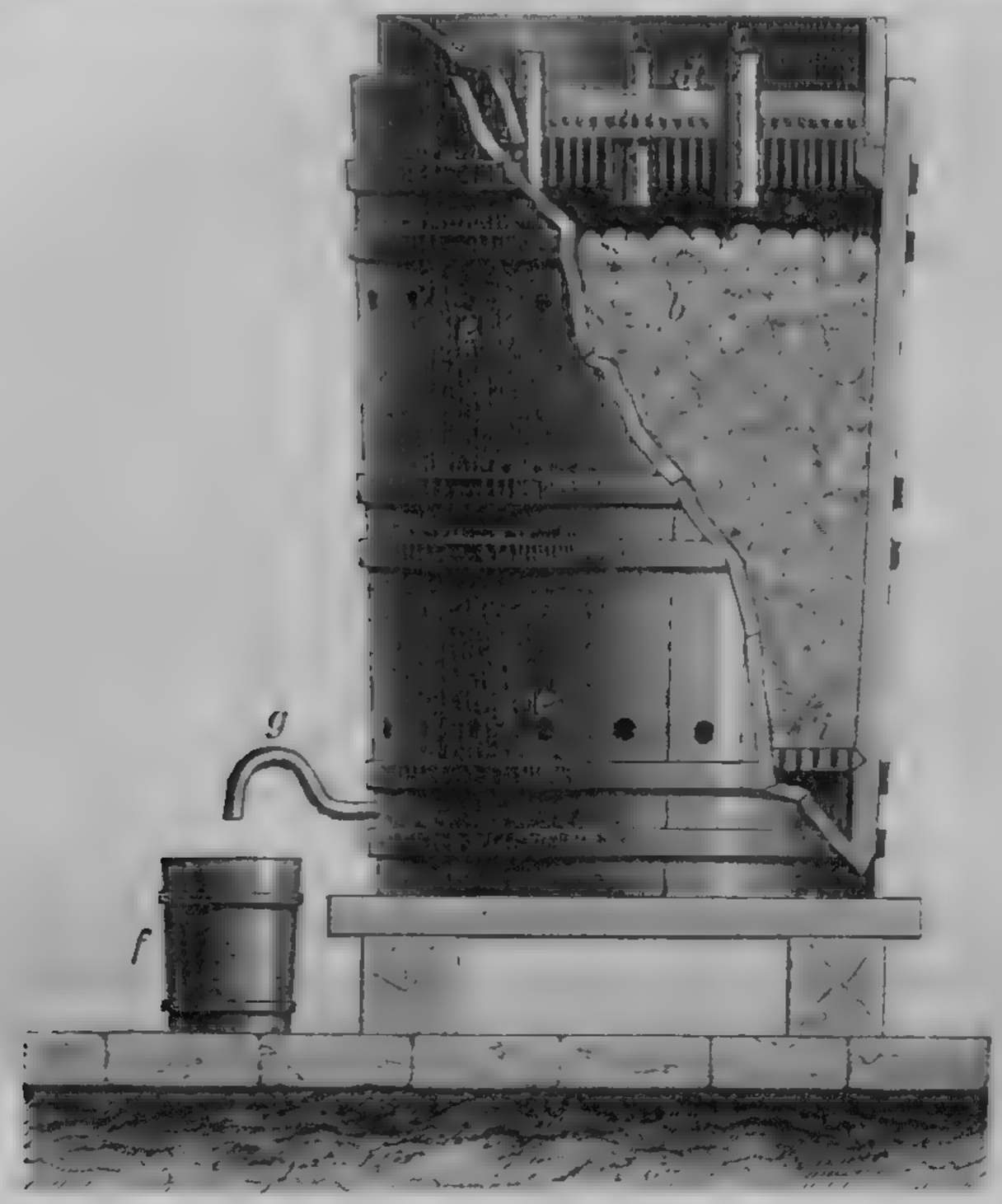


Fig. 3. Gradirfass oder Essigbildner.

fliessen lässt, dass der Theil des Bottichs unter dem unteren Siebboden (*f*) stets mit Flüssigkeit gefüllt bleibt, um dadurch ein zu schnelles Abkühlen des Gradirfasses zu verhindern. Der Oxydationsprocess findet auf der Oberfläche der Hobelspäne statt, wodurch die Temperatur im Inneren des Bottichs auf 30 bis 40° erhalten bleibt, wenn die Temperatur der Essigstube um 25° C. stehend ist. Anfangs ist der Oxydationsprocess ein verlangsamter, sobald sich aber die Hobelspäne mit Essigmutter überzogen haben, steigert er sich unter Entwickelung einer höheren Wärme. Das aus dem Gradirfass Abfliessende wird in die Siebbütte des zweiten Gradirfasses, das hier Abfliessende in die Siebbütte des dritten Gradirfasses eingegossen, welches letztere gewöhnlich auch den fertigen Essig liefert. Ein in den Bottich eingesetztes Thermometer dient zur Controle des Oxydationsprocesses. Steigt die Temperatur bis über 40°, so ist sie durch Aufgiessen eines kalten Essiggutes zu mindern, denn in Folge der höheren Wärme verdampft nicht nur Weingeist, es erstreckt sich der Oxydations-process auch auf die bereits gebildete Essigsäure, indem dieselbe in Kohlen-säure und Wasser ge-

spalten wird. Setzt man jedem Aufgusse etwas Weingeist zu, so kann der Gehalt an Essigsäure im Essig bis auf 14 Proc. gebracht werden. Ein höherer Gehalt lässt sich nicht erzielen, weil in einem Essige von dieser Stärke die Entwickelung des Essigsäurefermentes, also auch die Bedingung der Essigbildung aufhört. Bei einer zu starken Anhäufung der Essigmutter auf den Hobelspänen wird eine Erneuerung dieser letzteren nöthig. Statt der Hobelspäne lassen sich auch andere lockere oder poröse Substanzen, wie zerstückelte Weinreben, wallnussgrosse Stücke Holzkohle, durch Säuren von Eisen befreite Koaks anwenden. Auch diese Substanzen werden vor dem Einschichten in die Gradirfässer mit Essig durchfeuchtet. Als Essiggut dienen Mischungen aus circa 20 Litern 50-proc. Weingeist, 40 Lit. Essig, 120—150 Liter Wasser, versetzt mit einer äusserst geringen Menge Getreidemehl oder Kleie. Durch Verdunstung gehen während der Gradirung 5—6 % des Weingeistes, theils als solcher, theils in Form von Aldehyd und Essigsäure verloren und es geben 100 Liter Weingeist mit 50 Vol.-Proc. Weingeistgehalt 750—780 Liter Essig mit 5 Proc. Essigsäuregehalt oder circa 650 Liter mit 6 Proc., oder 550 Liter mit 7 Proc., oder circa 380 Liter mit 10 Proc. Säuregehalt. Ueber den Weingeist- und Essigsäureverlust vergl. man Chem. Ztg. 1881, S. 749. Zum Zwecke der Essigdarstellung ist es gestattet, steuerfreien und zwar mit 6 Proc. Essigsäure denaturirten Spiritus zu benutzen.

3. Michaelis'sche Methode. Diese weicht von der vorhergehenden in so fern ab, als die Späne in bestimmten Zeiträumen durch die weingeistige Flüssigkeit gezogen werden und zwar mittelst Drehessigbildnern. Ein solcher ist ein grosses Fass, dessen Innenraum durch einen Lattenrost in zwei ungleiche Theile getheilt ist. Der obere Theil ist der kleinere und mit Buchenholzspänen (Kohlenstücken etc.) vollgestopft. In den unteren Raum führt ein horizontal liegendes Rohr Luft hinzu; gegenüber und im oberen Theile ist ein Hahn angebracht, um die Luft austreten zu lassen. Mittelst eines Knietrichters wird Essiggut in das Spuntloch eingegossen. Nach Schluss des Hahnes wird dem Fasse eine halbe Drehung gegeben, damit die Späne Essiggut einsaugen, nach 15 Min. aber wird das Fass in die alte Lage zurückgeführt und der Luftaustritthahn geöffnet. Die Späne erfahren eine Selbsterhitzung und geht diese stark abwärts, was ein Thermometer angiebt, so ist damit der Beweis gegeben, dass der von den Spänen aufgesogene Weingeist in Essigsäure übergeführt ist. Nun wird die halbe Drehung nach Schluss des Hahnes wiederholt. Diese Methode erleichtert die Arbeit und giebt bessere Resultate als die vorhergehende Methode.

4) Singer'sche Essigregeneratoren sind kleinere in einem Gehäuse übereinander gestellte, durch Röhren verbundene Gefässe. Das Essiggut rinnt aus einem Gefäss in das andere. Die Verbindungsröhren sind mit Schlitzen zum Lufteintritt versehen.

5) Fr. Michaëlis Eintauch-Essigbildner (D. R. Pat. 13 284) besteht in einem Behälter, welcher zur Hälfte mit Essiggut beschickt ist, in welches ein mit Spänen beschicktes, mit Siebwandung versehenes Gefäss eingesenkt und wieder hervorgezogen wird. Ueber dem Niveau des Essiggutes tritt die atmosphärische Luft ein.

6) Boomer und Randall haben einen besonderen Apparat zur Essigerzeuguug construirt (D. R. Pat. 14 909), welchen die Chem. Ztg. 1881, S. 975 beschreibt und durch Abbildung illustrirt.

III. Darstellung von Essig durch trockne Destillation des Holzes (Holzessig).

Durch trockne Destillation des Holzes werden neben anderen Produkten erhebliche Mengen Essigsäure in Form von „Holzessig“ gewonnen. Wegen des hohen Gehaltes an empyreumatischen Stoffen eignet sich dieser Holzessig nicht ohne Weiteres zu Genusszwecken. Indessen hat Mollerat, ein Franzose, den

Holzessig so zu reinigen gelehrt, dass er auch als Speiseessig Verwendung findet. Vgl. unter Acetum pyrolignosum.

Theorie der Essigsäurebildung.

Der Vorgang der Essigsäurebildung durch Oxydation des Alkohols auf chemischem Wege ist ungemein einfach: der Aethylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$ geht durch Aufnahme von Sauerstoff zunächst in Aldehyd (Aethylaldehyd), dann in Essigsäure über

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3 . CH_2 . OH} + O = H_2O + \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 . CHO}$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 . CHO} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 . COOH}$$

Die Oxydation des Alkohols durch Aufnahme von Luftsauerstoff erfolgt jedoch nicht so ohne Weiteres. Der Luftsauerstoff bleibt unter gewöhnlichen Umständen ohne Einwirkung auf den Alkohol. Kommt jedoch ein sauerstoffübertragendes Mittel z. B. Platinmohr hinzu, so erfolgt bei schwacher Erwärmung die Bildung von Essigsäure. — In ähnlicher Weise gelingt es, durch Benutzung kräftiger Oxydationsmittel, welche den Sauerstoff im „*status nascendi*“ abspalten, den Alkohol in Essigsäure überzuführen z. B. durch Kaliumpermanganat und durch Chromsäure. Doch liegt für diese Methoden ein Bedürfniss nicht vor.

Die Entstehung von Essigsäure durch Gährung (also auf physiologischem Wege) ist gleichfalls, namentlich durch die Arbeiten von Pasteur, hinreichend aufgeklärt. In Essigsäure-Gährung können versetzt werden direkt: verdünnte alkoholische Flüssigkeiten; zuckerhaltige Flüssigkeiten müssen, ehe sie in Essigsäure-Gährung gerathen können, vorher der weingeistigen Gährung (durch *Saccharomyces cerevisiae Meyen*, *Mykoderma cerevisiae* und andere Hefepilze) unterworfen werden. Der Träger der Essigsäuregährung ist ein Mikroorganismus *Bacillus aceticus*, früher *Mykoderma aceti*, *Ulvina aceti* oder Essigpilz genannt. Er gelangt entweder zufällig in die zu vergährende Flüssigkeit (in das Essiggut) oder er wird absichtlich eingesät. Der Bacillus aceticus bildet nach Knieriem und Mayer weder Sporen noch ein Mycelium, pflanzt sich vielmehr durch Theilung fort und bedarf zu seiner Entwickelung Sauerstoff, verdünnten, essigsäurehaltigen Alkohol und Nährsalze (d. h. stickstoff- und phosphorhaltige Substanzen), ferner eine Temperatur von 20—30° C.

Lässt man also verdünnte weingeisthaltige Flüssigkeiten, oder in weinige Gährung übergegangene zuckerhaltige Flüssigkeiten an der Luft bei 20—30° C. stehen, so werden sie trübe und ihre Oberfläche bedeckt sich nach 12 bis 24 Stunden mit einem weisslichen Häutchen, zugleich nehmen sie saure Reaktion an. Das Essigsäureferment (*Bacillus aceticus*) hat sich in ihnen angesiedelt und beginnt seine Thätigkeit, wobei es natürlich gleichgültig ist, ob das Ferment, welches nach Pasteur überall in der Luft vertheilt ist, zufällig aus der Luft hineingelangt ist oder absichtlich eingesät wurde. Die weisse Decke auf der Oberfläche heisst „Essigkahm“ und besteht aus den aneinandergelagerten Individuen des *Bacillus aceticus*. Der letztere bildet kurze etwa 1.5 μ lange Stäbchen, deren quere Begrenzungslinien ziemlich scharf und rechtwinklig gegen die Längsbegrenzungen abgesetzt sind. Will man die Bacillen sichtbar machen, so färbt man sie am besten mit etwas Fuchsinlösung. Charakteristisch ist für das Ferment das Aneinanderlagern der einzelnen Bacillen zu langen Ketten (Fig. 4 b), und der Umstand, dass sie bisweilen die sog. Sanduhrform annehmen (Fig. 4 c).

Die auf der Oberfläche des Essiggutes lebenden Bacillen nehmen wahrscheinlich Alkohol und Sauerstoff als Nahrung zu sich und scheiden Essigsäure als Stoffwechselprodukt aus. Die gebildete Essigsäure sinkt wegen ihres höheren spec. Gewichtes zu Boden und neue alkoholische Schichten unterliegen der Umwandlung, die jedoch nur so lange fortschreitet, als die Fermentschicht (die weisse Decke des Essigkahms) an der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt und Sauerstoff in genügendem Maasse findet. — Sinkt die Kahmschicht zu Boden, so dass sie keinen Sauerstoff mehr findet, so hört die Essiggährung so lange

auf, bis sich an der Oberfläche eine neue Kahmhaut gebildet hat. Die zu Boden gesunkene Kahmschicht quillt gallertartig auf und wird in diesem Zustande „Essigmutter“ genannt. Sie besteht aus zahllosen Essigsäure-Bakterien, welche durch Gallertmassen zu Zoogloea-Massen vereinigt sind und wirkt noch als Essigsäureferment.

Wenn das Essigsäureferment keinen Alkohol mehr vorfindet, so erstreckt es seine Thätigkeit auf die vorhandene Essigsäure und verwandelt diese in Kohlensäure und Wasser: der Essig wird schwächer. Es ist daher zweckmässig, dem Essig stets noch einen kleinen Alkoholgehalt zu belassen oder ihm etwas Alkohol zuzusetzen.

Nicht zu verwechseln mit dem Essigkahm ist der Kahm des Weines oder Bieres (*Mykoderma vini* oder *cerevisiae*), ein Mikroorganismus, welcher Alkohol in Kohlensäure und Wasser spaltet und Bier und Wein „schal“ macht.

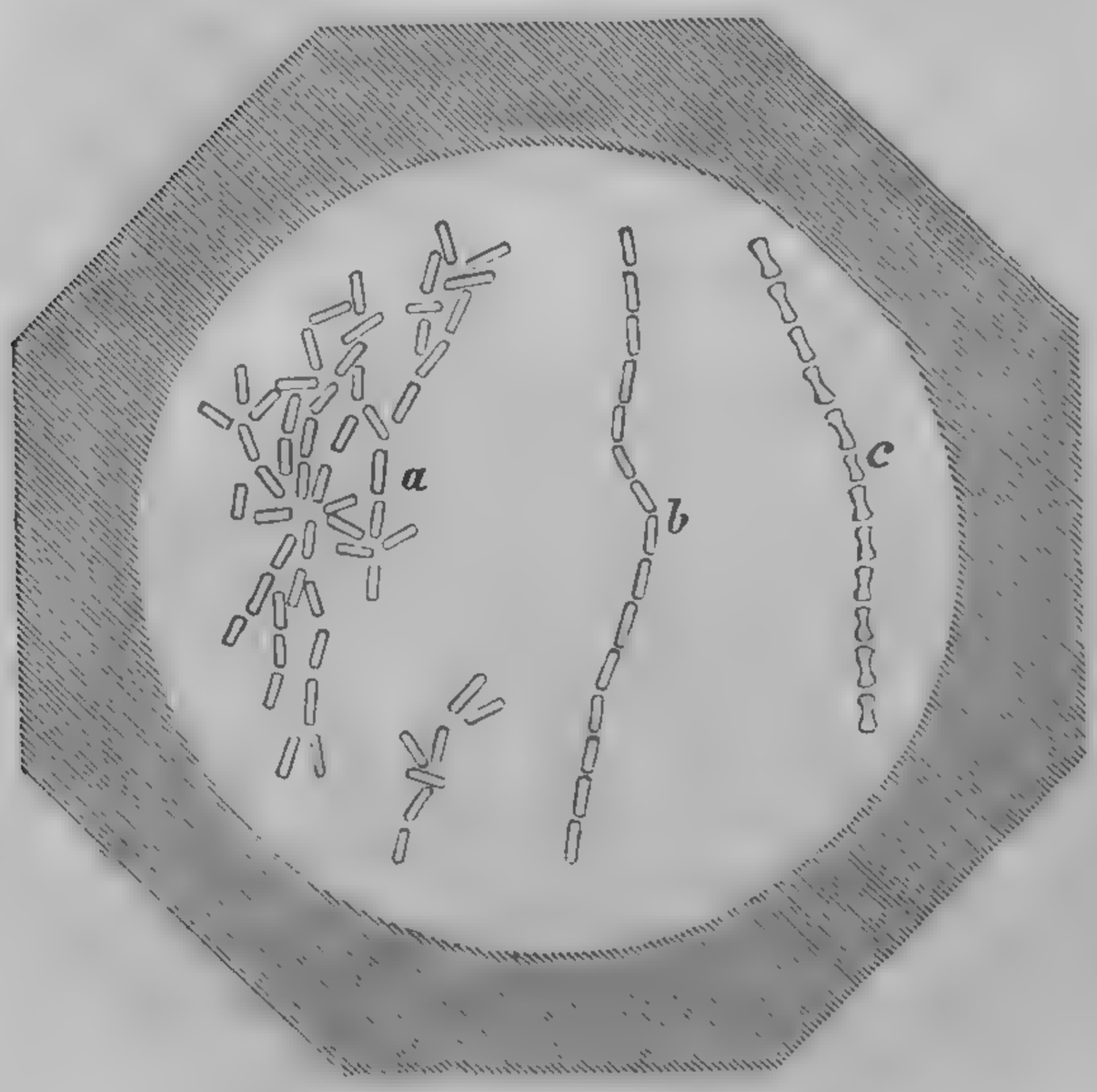


Fig. 4. Essigsäure-Bacillen
bei 500facher linearer Vergrösserung
a zerstreut, b in Ketten, c Sanduhrform.

Fig. 5. *Anguillula aceti.*
50—60fache lineare Vergrösserung.

Ausser den Spaltpilzen siedeln sich im Essig auch noch Thierchen gern an: die zu den Nematoden gehörigen Essigälchen, *Leptodera oxophila* oder *Anguillula aceti, Vibrio aceti* Fig. 5, welche auch im Buchbinderkleister vorkommen. Sie leben für gewöhnlich auch in der Erde und gelangen von da auf irgend welche Weise in den Essig, in dem sie sich besonders wohlfühlen. Auch diese Thierchen haben ein grosses Sauerstoffbedürfniss. Ist nun die Oberfläche des Essigs mit der Kahmschicht bedeckt, so fehlt ihnen Sauerstoff. Sie legen sich dann entweder an die Wandungen der Fässer an, um dort den durch die Poren des Holzes diffundirenden Sauerstoff abzufangen, oder sie versuchen, die Kahmdecke zu durchbrechen und die Bakterien abwärts zu ziehen. Gelingt ihnen dies, so bleibt die Essigsäuregährung still stehen, die Essigälchen gewinnen die Oberhand und vermehren sich sehr schnell. Da die Essigälchen ausserdem Essig verzehren, so ist ihre Anwesenheit in den Mutterfässern oder im Essig natürlich wenig erwünscht.

Die Essigälchen sind 0,2—0,5 cm lange, schlanke Fadenwürmer von grosser Beweglichkeit. Man erkennt sie sehr gut mit unbewaffnetem Auge, am besten bei halb auffallendem Lichte.

Ein regelmässiger Gast in den Räumen der Gähressigfabrikation ist auch die heimische Essigfliege oder Essigmücke (*Oscinis cellaria* Latr., *Mosillus* vel

Musca cellaria). Sie ist eine Zitterfliege mit rostrothen Augen und gelblichem Leibe. Sie stellt sich bei der Gährung der Fruchtsäfte auch in den pharmaceutischen Laboratorien ein und gilt als ein Zeichen, dass die Gährung ihrem Ende entgegengeht.

Der Vorgang der Schnellessigfabrikation ist in seinem Verlaufe durchaus noch nicht völlig aufgeklärt, vielmehr stehen sich da zwei Meinungen scharf gegenüber. Die Einen, welche sich auf die Autorität von Liebig stützen können, sehen in der Schnellessigfabrikation lediglich einen chemischen Oxydationsvorgang: Der verdünnte Alkohol wird durch das Auftropfen auf die Buchenholzspähne in ausserordentlich feine Vertheilung gebracht und in diesem Zustande von dem Luftsauerstoffe oxydirt und zunächst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt. Gegen diese Theorie sind mit Recht die Einwände erhoben worden, dass zur Erzeugung von Essig die Buchenholzspähne vorher mit Essig angefeuchtet sein müssen, dass ferner nur Alkohol von einer bestimmten Concentration sich in Essig umwandeln lässt, dass endlich der Process eine bestimmte Temperatur und die Abwesenheit von antiseptischen Substanzen voraussetzt. Uebrigens leugnen Liebig und seine Anhänger auch, dass bei dem Gährungsprocess die Essigsäure ein Produkt des physiologischen Stoffwechsels der Bakterien sei. Das *Mykoderma aceti* wirkt nach Liebig nicht anders als das Platinmohr von Doebereiner d. h. als chemischer Sauerstoffüberträger.

Im Gegensatze dazu sieht Pasteur auch die Schnellessigbildung als einen physiologischen Vorgang an, bei dem der *Bacillus aceticus* biologisch thätig ist. Nach ihm sind die Hobelspähne des Essigbildners nur der Grund und Boden, auf welchem sich der *Bacillus aceticus*, der in dem zunächst benutzten Essig vorhanden ist, sich ansiedelt. Dass die Essigbildung dabei so schnell vor sich geht, erklärt er damit, dass die Bedingungen für die Funktionen der Bacillen (Luftzuführung) sehr günstige sind. Diese Erklärung hat zur Zeit die meisten Anhänger gefunden, obgleich Liebig an Holzspähnen aus einem 25 Jahre in Betrieb gewesenen Essigbildner keine Spur von *Mykoderma aceti* fand und obgleich bisher die Frage nicht beantwortet wurde, woher in einer solchen Periode die Nährsalze wohl kommen, welcher die Bacillen zu ihrem Gedeihen unbedingt bedürfen.

Essigarten des Handels. Der aus Wein bereitete Essig ist gelblich oder röthlich und zeichnet sich durch einen sehr angenehmen Geschmack aus, er ist aber in Deutschland eine seltene und theure Waare. Dagegen kommen sehr billig und von untadelhafter Qualität Branntweinessig, Schnellessig und Malzessig in den Handel, am meisten und häufigsten aber der Schnellessig. Von diesem letzteren giebt es zwei Sorten, eine gewöhnliche, einfach mit Essig bezeichnete, mit circa 6 Proc. Essigsäuregehalt, und eine concentrirte, mit Essigsprit bezeichnete, welche 7—9 Proc. Essigsäure enthält und durch Verdünnen mit Wasser in einfachen Essig verwandelt werden kann. Dieser Essigsprit, meist ausserordentlich rein, oft fast farblos, eignet sich besonders zur pharmaceutischen Verwendung. Um den Anforderungen des Publikums zu genügen, färbt der Essigfabrikant den Essig mit Zuckertinktur, er ist dann aber mit einer mehr als gelblichen Färbung für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. Gute Sorten Malzessig, Fruchtessig werden seltener angetroffen, diese Essigsorten halten sich auch weniger lange klar und sind deshalb für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. Sogenannter Tafelessig ist nicht verwendbar, weil er gewöhnlich Beimischungen (Aroma) enthält, welche seine Qualität als Speiseessig vielleicht erhöhen, sich aber für pharmaceutische Präparate nicht eignen. Bieressig, welcher nicht frei von einem bitterlichen Nebengeschmack (vom Hopfen herrührend) ist, kommt jetzt kaum noch vor. Unter dem Namen Essigessenz kommt ein concentrirter Essig (von etwa 70 % $C_2H_4O_2$) in den Handel, bereitet aus gereinigtem Holzessig, welcher event. auch mit passendem Arom und wenig Zuckercouleur versetzt ist. Mit der 15—20 fachen Menge Wasser verdünnt liefert er einen guten Haus- und Küchenessig oder Tafelessig.

Die chemische Fabrik Eisenbüttel zu Braunschweig, sowie auch die chemische Fabrik, vormals Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen am Rhein liefern für pharmaceutische Zwecke vortreffliche Essige in concentrirter Form. Dieselben ermangeln nicht des nöthigen Aroms, sind vorzüglich rein und geben mit einer gewissen Menge destillirtem Wasser verdünnt den officinellen Essig von bestimmtem Gehalt.

Eigenschaften des officinellen Essigs. Der officinelle Essig ist eine völlig klare, gelbliche oder fast farblose Flüssigkeit von angenehmem, saurem Geschmack und Geruch. Sehr geringer Acetylaldehyd- oder Furfurolgehalt, sowie auch unbedeutender Essigäthergehalt bilden gleichsam das Bouquet des Essigs. Sein Gehalt an Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) beträgt 6 Proc.

Furfurol ist der Aldehyd der Pyroschleimsäure und ein Bestandtheil des durch trockene Destillation des Holzes gewonnenen Essigs. Acetylaldehyd bildet sich während der Essigsäuregährung. Beide Aldehyde wirken auf Silberlösung reducirend. Der Gehalt an diesen Aldehyden soll nicht 0,05 Proc. übersteigen. Acetylaldehyd oder Aldehyd = $C_2 H_4 O$, Furfurol = $C_5 H_4 O_2$.

Prüfung des Essigs nach Vorschrift des Arzneibuches. 1. Der Essig sei klar; Trübung, welche dem Essig immer ein unappetitliches Aussehen giebt, kann von organischer Substanz, aber auch von pflanzlichen und thierischen Lebewesen herrühren. Ueber die hier in Betracht kommenden „Essigälchen“ siehe weiter unten. Er werde ferner durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt. Man mischt gleiche Volumina Essig und kräftiges Schwefelwasserstoffwasser in einem Gefässe von weissem Glase, stellt dieses zunächst auf eine weisse Unterlage und beobachtet, ob Dunkelfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Eine solche, oder ein dunkler Niederschlag könnte durch Kupfer oder Blei bedingt sein. Dann stellt man das Gläschen auf eine schwarze Unterlage und beobachtet, ob sich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink gebildet hat. Hierbei ist zu bemerken, dass eine weissliche Trübung auch von Schwefel herrühren kann, der nach Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxydsalze in kürzerer, durch Einwirkung von Luft nach längerer Zeit abgeschieden werden kann. Schwefelzink würde auf Zusatz von Salzsäure gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben. Würde es sich darum handeln, in einem verdächtigen Essig die vorhandenen Schwermetalle mit Sicherheit event. quantitativ zu bestimmen, so würde $^1/_2$—$^1/_1$ Liter auf ein kleines Volumen einzudampfen und diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu fällen sein. — Kupfer lässt sich im Essig qualitativ auch sehr schön durch die Braunfärbung mit Ferrocyankalium nachweisen, vorausgesetzt, dass keine Eisenoxydsalze zugegen sind. — 2. 20 ccm Essig mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung versetzt müssen ein Filtrat ergeben, welches durch Baryumnitrat nicht getrübt wird. Damit sind also etwa 0,47 gr Schwefelsäure ($H_2 SO_4$) im Liter Essig zugelassen und zwar wie aus dem folgenden hervorgeht in Form von schwefelsauren Salzen zugegen ist. — 3. 20 ccm des Essigs mit 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt müssen ein Filtrat ergeben, welches auf Zusatz eines Tropfens Silberlösung nicht getrübt wird. Es sind somit im Liter Essig 0,1825 gr Chlorwasserstoff zulässig. — 4. Prüfung auf Salpetersäure mittelst Ferrosulfat und Schwefelsäure. Werden 2 ccm Essig vorsichtig mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Dem Wortlaut nach ist die Prüfung in der Weise anzustellen, dass man in einem Reagensglase zu 2 ccm Essig unter bisweiligem Abkühlen 2 ccm concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt und auf die völlig erkaltete Mischung vorsichtig eine frisch bereitete Ferrosulfatlösung schichtet. — Bequemer wird man in der Weise verfahren, dass man in dem Essig einige Körnchen Ferrosulfat auflöst, und von dieser Lösung 2—3 ccm in ein Reagensglas bringt. Dann senkt man eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Pipette bis an den Boden des Reagensglases ein, lüftet vorsichtig den Finger und lässt nun langsam Schwefelsäure zufliessen. Die Schwefelsäure trägt

auf ihrem Rücken die specifisch leichtere Essigmischung in die Höhe. Ein brauner Ring rührt von Salpetersäure her. Und da es wohl kaum vorkommen wird, dass jemand absichtlich Salpetersäure in den officinellen Essig giessen wird, so ergiebt sich daraus, dass das Arzneibuch die Verwendung von stark salpetersäurehaltigem Brunnenwasser zur Essigfabrikation für unstatthaft hält. — 5. Bestimmung des Verdampfungsrückstandes, welcher nicht über 1,5 Proc. betragen, auch nicht scharf schmecken darf.

100 ccm des Essigs werden in einer gewogenen Platinschale oder Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bez. eingetrocknet. Wenn dem äusseren Anschein nach die Trocknung auf dem Wasserbade nicht mehr fortschreitet, so wird gewogen. In der Mehrzahl der Fälle wird das Gewicht die Zahl 1,5 gr nicht erreichen. Sollte das jedoch der Fall sein, so muss der Rückstand bei 100° bis zu konstantem Gewichte getrocknet werden. Der so erhaltene Verdampfungsrückstand ist zunächst zu schmecken, wobei sich kein scharfer, von Pfeffer, Capsicum und ähnlichen scharfen Substanzen herrührender Geschmack zeigen darf. Alsdann ist der Rückstand zu veraschen und zwar wendet man hierzu zunächst eine recht kleine Flamme an und steigert die Hitze allmählich, bis die Asche ziemlich weiss gebrannt ist. Man befeuchtet dieselbe mit Wasser und taucht in die Mischung rothes Lackmuspapier. Dasselbe muss deutlich gebläut werden. Die Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an freier Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure, im Essig. Bei normalem Essig nämlich werden erhebliche Mengen von Calciumacetat und Magnesiumacetat im Rückstand sich befinden, welche beim Veraschen zunächst in Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, später in Calciumoxyd und Magnesiumoxyd übergehen würden, welche beide auf feuchtes Lackmuspapier alkalisch reagiren. Enthielt der Essig auch nur einigermassen erhebliche Mengen freier Salzsäure oder Schwefelsäure, so würde die Asche lediglich aus Chloriden oder Sulfaten bestehen und neutral, bez. sauer reagiren. 6. Der Essig soll in 100 Theilen 6 Theile Essigsäure enthalten; 10 ccm Essig müssen daher 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man misst mittels einer Vollpipette 10 ccm Essig in ein Kölbchen ein, fügt etwas Wasser und 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt nun so lange Normalkalilauge zufliessen, bis durch einen zufliessenden Tropfen etwa 2—3 Minuten andauernde Rothfärbung erzeugt wird. Hierzu sollen 10 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Da 1 ccm der Normal-Kalilauge (= 0,056 gr KOH enthaltend) genau 0,06 g Essigsäure sättigen, so wird damit verlangt, dass in 100 ccm Essig 6 gr Essigsäure ($C_2H_4O_2$) enthalten sind.

Die von dem Arzneibuch angegebenen Prüfungen reichen zur Charakterisirung des gewünschten Präparates vollkommen aus; da jedoch Essig in vielen Apotheken Gegenstand lebhafteren Absatzes ist, so sei noch auf einige allgemeine Prüfungen aufmerksam gemacht:

Arsen kann vorhanden sein, wenn der Essig aus Holzessig bereitet oder damit verstärkt wurde. Man versetzt ca. 10 ccm des Essigs mit soviel Kaliumpermanganat, als solches schnelle Zersetzung erfährt, giebt dann in einen 15 cm langen Probircylinder ca. 5 ccm des Essigs, 2 ccm verd. Schwefelsäure und ein Stückchen chemisch reines Zink, verschliesst den Cylinder locker mit einem gespaltenen Kork, in dessen Spalt man einen mit Silbernitrat- oder Kupfervitriollösung angefeuchteten Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hat und stellt eine Stunde bei Seite. Eine Schwärzung des Papierstreifens deutet auf Arsen.

In diesem Falle wäre natürlich ein genauerer Nachweis zu führen: Man würde 100—200 ccm Essig mit 30—50 ccm reiner arsenfreier Salzsäure versetzen, eine Messerspitze chlorsauren Kalis zufügen und auf dem Wasserbade unter bisweiligem Zusatz von Wasser auf ein kleines Volumen verdampfen und die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate prüfen.

Salicylsäure, welche dem Essig als Conservirungsmittel bisweilen zugesetzt wird, erkennt man daran, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid violette

Färbung annimmt. Salicylsäurehaltige Essige dürfen pharmazeutisch nicht verwendet werden.

Gerbsäure kommt gelegentlich aus neuen eichenen Fässern in den Essig. Eisenchlorid erzeugt in einem solchen Essig grauviolette Färbung.

Oxalsäure, welche angeblich im Essig angetroffen wurde, erkennt man daran, dass der mit Ammoniak übersättigte Essig auf Zusatz von Calciumchlorid einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag giebt.

Freie Mineralsäuren kommen heute nur höchst selten im Essig vor, waren früher aber eine häufigere Verfälschung. Ein Essig, der die Proben des Arzneibuches aushält, enthält weder freie Salzsäure noch Schwefelsäure, noch Salpetersäure. Trotzdem seien folgende Prüfungen angeführt.

Chiappe setzt dem Essig etwas Methyl-Violett[1]) (Methylanilinviolett) hinzu, dessen Farbe durch Mineralsäuren in Himmelblau übergeht.

Lunge setzt zu dem verdächtigen Essig etwas Methyl-Orange, bei Anwesenheit von Mineralsäuren tritt Rothfärbung ein.

Freie Salzsäure weist man dadurch nach, dass man den betreffenden Essig destillirt und das Destillat mit Silbernitrat auf Chlor prüft.

Freie Schwefelsäure. Man bringt nach Runge mehrere Tropfen des Essigs in ein Porzellanschälchen, giebt einige Körnchen Zucker dazu und stellt die Schale auf ein Wasserbad. Der Essig verdampft und hinterlässt einen dunkelbraunen oder schwarzen Fleck, wenn er freie Schwefelsäure enthielt, weil der Zucker von der Schwefelsäure verkohlt wurde.

Indessen ist zu beachten, dass kleine Mengen von freier Schwefelsäure durch das Schwefeln der Fässer in den Essig hineingelangen können.

Da Essig bisweilen zu Saturationen verschrieben wird, so ist es zur Vermeidung von Unzuträglichkeiten nothwendig, sich zu vergewissern, ob und welche Färbung der hierzu benutzte Essig nach dem Neutralisiren annimmt und in dieser Beziehung sich selbst eine gewisse Färbung als normale festzusetzen. Sonst kann es vorkommen, dass der Patient einmal eine gelbliche, das andere Mal eine röthliche Mixtur erhält.

Bestimmung freier Mineralsäuren nach Hilger.

Ist in einem Essig mit Hilfe von Methylviolett[1]) die Gegenwart von freier Schwefelsäure oder freier Salzsäure nachgewiesen, so verfährt man zur quantitativen Bestimmung nach Hilger (Arch. f. Hygiene 1888. 448) wie folgt: 20 ccm Essig werden mittels der Tüpfelprobe unter Verwendung neutralen Lackmuspapieres mit Normalalkali vollkommen neutralisirt. Man verdampft alsdann die neutrale Flüssigkeit bis auf den 10. Theil, versetzt mit einigen Tropfen Methylviolettlösung, verdünnt bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser und titrirt heiss mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange, welcher sehr scharf eintritt. Die verbrauchte Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalalkali abgezogen und der Rest von Normalalkali auf die vorhandenen Mineralsäuren berechnet. Beispiel: 20 ccm Essig erforderten zur Neutralisation = 15,3 ccm Normalalkali. Verbrauch an Normalschwefelsäure in der concentrirten Flüssigkeit bis zur Blaufärbung = 13,3 ccm, Differenz ist = 2 ccm; mithin enthalten 20 ccm Essig = 0,1 H_2SO_4, welche 2,04 ccm Normalalkali zur Neutralisation verlangen. Weniger als 0,05 Proc. H_2SO_4 lassen sich so nicht mehr mit Sicherheit bestimmen.

Essigale im Essig. Schon auf S. 12 war bemerkt worden, dass im Essig nicht selten die als Essigälchen bekannten Thierchen vorkommen. Man erkennt sie sehr deutlich mit blossem Auge, wenn man sorgfältig zusieht. Mikroskopisch findet man die Essigälchen, wenn sie nur vereinzelt vorkommen, sehr schwer, am besten noch im hängenden Tropfen oder im hohlen Objektglase oder indem man ein Quantum Essig bis auf einen kleinen Rest filtrirt und den letzteren untersucht. Die Essig-

[1]) Man benutzt zweckmässig eine Lösung von 0,1 Methylviolett (B. 2 No. 56 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld) in 1000 Wasser.

älchen gelten nicht als unbedingt schädlich, immerhin dürfen sie in einem guten Essig nicht vorkommen. Essig mit viel Essigälchen ist als ekelerregend zu verwerfen. Haben sich jedoch in einem Essig solche Essigälchen angesiedelt, so können sie durch Erhitzen des Essigs auf 60° C. getödtet werden. Ueber die Schädlichkeit bez. Unschädlichkeit der Essigälchen vergl. D. Med. Ztg. 1890 No. 3.

Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Essig lässt sich durch das spez. Gewicht des Essigs, welches sich zwischen 1,008 und 1,015 bewegt, deswegen nicht ausführen, weil der Essig ja keineswegs eine blosse Auflösung von Essigsäure in Wasser darstellt, vielmehr ausserdem noch wechselnde Mengen von Extraktiv- und mineralischen Stoffen enthält. Das Arzneibuch lässt daher den Essigsäuregehalt in durchaus rationeller Weise durch Titration bestimmen. In den Essigfabriken benutzt man für den gleichen Zweck das „Acetometer“ von Otto, welches die Stärke des Essigs mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 Proc. angiebt.

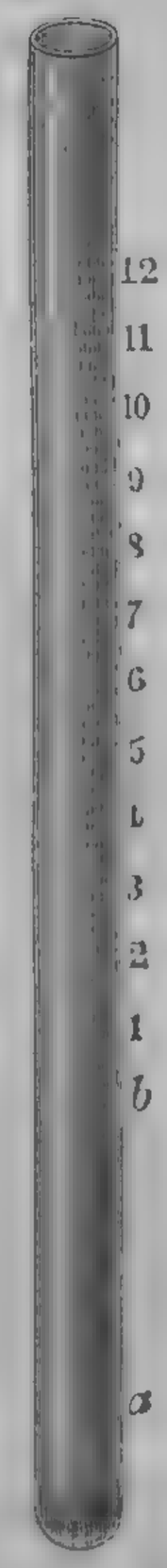


Fig. 6. Otto's Acetometer.

Das Otto'sche Acetometer ist ein 36 cm langer und 2,0 cm weiter, einem Probirglase ähnlicher Glascylinder mit zwei verschiedenen Theilungen. Bis zur Marke *a* fasst er 1 ccm Wasser, zwischen den Marken *a* und *b* 10 ccm Wasser. Zwischen je zwei der darüber befindlichen numerirten Marken ist ein Raum für 2,08 ccm Wasser, entsprechend dem Volum von 2,07 g Aetzammon von 1,369 Proc. Ammongehalt. Je 2,07 g dieser Ammonflüssigkeit entsprechen nämlich 0,1 g Essigsäurehydrat. Der Gebrauch dieses Acetometers ist folgender: Bis zur Marke *a* füllt man Lackmustinktur, den Raum zwischen *a* und *b* mit dem Essig, mischt und setzt nun von der ammoniakalischen Probeflüssigkeit unter sanftem Agitiren so lange hinzu, bis die blaue Lackmusfarbe deutlich hervortritt. Die Zahl des Procentgehaltes des Essigs an Essigsäure wird durch das Niveau der Flüssigkeit angegeben. Schneidet das Niveau bei 6 ab, so enthält der Essig 6 Proc. Essigsäure, schneidet es an dem Theilstriche in der Mitte, zwischen 5 und 6 ab, so enthält der Essig 5,5 Proc. Die Probeflüssigkeit zu diesem Acetometer wird gemischt aus

13,6 gr Ammon von 0,959 sp. Gew. (b. 17,5° C.) und 86,4 gr Wasser,
14,0 gr „ „ 0,960 „ „ „ „ 86,0 gr „

Unterscheidung der Essigarten. — Bieressige sind meist von bräunlich gelber Farbe und geben zur Extraktdicke eingedampft einen Rückstand von ziemlich bitterem Geschmack (wegen Hopfengehaltes). Der Verdampfungsrückstand übersteigt oft 2 Proc. Fruchtessige liefern verhältnissmässig grosse Mengen trocknen Verdampfungsrückstand (über 2 Proc.) und auch viel Aschenbestandtheile (über 0,03 Proc.). Ihre Verdampfungsrückstände in Wasser gelöst geben mit Bleiessig gewöhnlich farbige, nicht rein weisse Niederschläge.

Malzessig reducirt leicht kalische Kupferlösung und enthält Kalkphosphat, **durch Ammon fällbar; ferner Dextrin, durch Alkohol fällbar.**

Schnellessig giebt abgedampft die geringste Menge Extrakt (ca. 0,4 Proc.).

Stärkezuckeressig, Malzessig und Bieressig geben bis auf $^1/_{40}$ ihres Volums eingedampft mit einem 10-fachen Vol. Weingeist gemischt einen Niederschlag von Dextrin.

Weinessig enthält Weinstein, aber auch Essige aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Weinstein und Hefe in die weinige Gährung versetzt und dann in sog. Weinessig verwandelt. Aus Rothwein bereitet ist er roth. Durch Filtration über Knochenkohle oder durch Erwärmen mit abgerahmter Milch kann ein solcher Essig entfärbt werden. Der getrocknete Verdampfungsrückstand des echten Weinessigs übersteigt nicht 1,5 Proc. Chemisch indessen lässt sich die Echtheit von Weinessig nicht nachweisen. (Pharm. Ztg. 1889. 14.)

Aufbewahrung. Der Kaufmann hält den Essig in Fässern, der Pharmaceut aber in geschlossenen Glasgefässen, Glasflaschen. In diesen Gefässen hält er sich lange Zeit gut, wofern er noch kleine Mengen unzersetzten Weingeistes enthält, auf welchen oxydirend einzuwirken der Sauerstoff der damit in Berührung kommenden Luft Gelegenheit findet. Ist diese unbedeutende Menge Weingeist nicht vorhanden, so erstreckt sich die Oxydation auf die Essigsäure, der Essig wird wegen Gegenwart von extraktiven Stoffen, Spuren Weinsäure, Milchsäure etc. trübe und auch im Essigsäuregehalt schwächer. In Glasgefässen ist er vor Sonnenlicht zu bewahren, welches die Entwickelung der Essigälchen begünstigt. In einem 6 proc. Essig ist die Entwickelung dieser Thierchen sehr erschwert, sie werden daher in dem officinellen Essig selten angetroffen werden.

Frisch bereiteter Essig hat einen rohen bez. wilden Geschmack. Im Verlaufe der Aufbewahrung tritt Essigätherbildung in dem Essig ein, wodurch Geschmack und Geruch angenehmer werden. Für Handverkaufszwecke ist es daher durchaus rationell, dem Essig für jedes Liter einen Zusatz von 3—5 Tropfen Essigäther zu machen.

Gebrauch und Anwendung. Der Essig dient gegenwärtig fast nur noch zur Bereitung der medicinischen Essige, nur selten noch wird er zu Saturationen verwendet. Innerlich, mit Wasser verdünnt genommen, event. mit Zusatz von Zucker, wirkt der Essig durstlöschend. Kleinere Dosen regen die Verdauungsthätigkeit an, grössere Dosen setzen Pulsfrequenz, Körpertemperatur und Blutdruck herab. Uebermässige Dosen, längere Zeit fortgebraucht, erzeugen Verdauungsstörungen, Abmagerung, Blutarmuth und begünstigen die Phthisis.

Aeusserlich wird er zu Umschlägen bei Quetschungen, Blutunterlaufungen, bei fauligen und schlecht eiternden Wunden, als Zusatz zu Gurgelwässern bei Anschwellung der Halsmandeln, chronischer Halsentzündung, aufgelockerten Schleimhäuten, scorbutischem Zahnfleisch, ferner zum Aufziehen in die Nase gegen Nasenbluten, zu Einspritzungen gegen Blutungen der Gebärmutter etc., als Klystirzusatz bei Verstopfung, Hirncongestion, Wurmleiden, Darmblutung angewendet. Mit 3 Proc. reiner Karbolsäure durchschüttelt und filtrirt, ist er ein vorzügliches Waschmittel bei Krätze und Räude.

Das häufige Aufathmen von Essigdämpfen, das Athmen in Räumen, wo Essigsäuredämpfe anhaltend entweichen, wie in Räumen der Essigfabriken, ist den Athmungsorganen sehr nachtheilig. Blasse Gesichtsfarbe, Bluthusten, Lungensucht sind die Folgen davon. Nicht häufige Räucherungen durch Essigdämpfe, um eine Reinigung der Zimmerluft zu bewirken, sind jedenfalls unschädlich, aber nur von bedingtem Nutzen.

Acetum aromaticum.

Aromatischer Essig; Vierräuberessig; Pestessig. Acetum aromaticum; Acetum bezoardicum; Acetum prophylacticum; (Acetum britannicum.) Vinaigre antiseptique ou aromatique ou des quatre voleurs. Aromatic vinegar; Antiseptic vinegar.

Zu bereiten aus: Zimmtöl, Wacholderöl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Rosmarinöl je 1 Th.; Citronenöl, Nelkenöl je 2 Th.; Weingeist 450 Th.; verdünnte Essigsäure 650 Th.; Wasser 1900 Th. Die Oele werden in dem Weingeiste gelöst, die Säure und das Wasser hinzugefügt, die trübe Mischung acht Tage stehen gelassen, inzwischen häufig geschüttelt, alsdann filtrirt.

Aromatischer Essig ist eine klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem und saurem Geruche, welche sich ohne Trübung mit Wasser in allen Verhältnissen vermischen lässt.

Diese Vorschrift liefert eine Flüssigkeit, welche dieselben aromatischen ätherischen Oele enthält, wie der aromatische Essig nach Vorschrift der vorigen Pharmakopoe bereitet, von diesem aber in Betreff des Weingeist-, Essigsäure- und Wasser-Gehaltes bedeutend abweicht, indem das Gewicht dieser Flüssigkeiten über $1^1/_2$ mal vermehrt worden ist. Der Zweck dieser Abänderung ist eine vollständigere Ausnutzung jener aromatischen Oele, von denen nach der vorhergehenden Vorschrift ein ziemlich grosser Theil abgeschieden und durch die Filtration des Essiggemisches beseitigt wurde. Im Uebrigen ist dieser aromatische Essig bedeutend kräftiger als der nach der österreichischen Pharmakopoe bereitete, welcher ein Auszug aromatischer Kräuter, Wurzeln etc. ist. Seitens des Publikums würde der aromatische Essig vielleicht mehr Beachtung finden, wenn er nicht ungefärbt wäre. Seine desinficirende Wirkung würde gewonnen haben, wenn man Thymianöl oder Thymol, oder auch Phenol unter seine Bestandtheile aufgenommen hätte. Der Gehalt an Essigsäure beträgt etwa 6,5 %

Die Anwendung dieses aromatischen Essigs besteht im Waschen der Hände, des Halses und Gesichtes, im Besprengen heisser Steine oder Eisenplatten und Vertheilen des Dampfes in den desinfectionsbedürftigen Räumen. Man kann ihn in Fläschchen bei sich tragen und dann öfter daran riechen oder etwas auf die Hand giessen, verreiben und dann vorsichtig daran riechen.

Den Namen Vierräuberessig (*Vinaigre des quatre voleurs*) soll der Pestessig daher erhalten haben, dass 4 Männer zur Zeit einer Pest in Marseille unter dem Scheine der Hülfeleistung die Pestkranken ausplünderten und sich durch diesen Essig vor Ansteckung schützten. Nach Ansicht Anderer soll der Name Räuberessig aus einer Verzerrung des Namen Einreibeessig, Vierräuberessig aus einer solchen der Bezeichnung „für Einreiben ein Essig“ entstanden sein. Vor zwei Jahrhunderten unterschied man ein *Acetum bezoardicum* und ein *Acetum prophylacticum*. Ersteres enthielt vordem auch Bestandtheile des Theriaks. Vor 200 Jahren hatte man diesen Essig im Lager der Schweden zu Tribsees (bei Stralsund) und zu Colberg gegen das Pestfieber mit vielem Erfolge angewendet, wodurch er in Ruf und allgemein als Pestmittel in den Gebrauch kam.

Acetum pyrolignosum crudum.

Roher Holzessig; Acidum lignicum; Acide pyroligneux; Vinaigre de bois; Pyroligneous acid; Vinegar from wood.

Braune, nach Theer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus welcher beim Aufbewahren theerartige Substanzen sich abscheiden; in 100 Theilen mindestens 6 Theile Essigsäure enthaltend.

1 Raumtheil roher Holzessig, mit 1 Raumtheile Wasser verdünnt und filtrirt, darf sowohl durch Baryumnitrat-, als auch durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser aber überhaupt nicht verändert werden. 10 ccm Holzessig dürfen, nach Zusatz von 10 ccm Normal-Kalilauge, nicht alkalisch reagiren.

Acetum pyrolignosum rectificatum.

Gereinigter Holzessig. Rektificirter Holzessig.

Farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruche und Geschmacke, in 100 Theilen mindestens 4,5 Theile Essigsäure enthaltend. Gereinigter Holzessig darf sowohl durch Baryumnitrat-, als auch durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser aber überhaupt nicht verändert werden. 10 ccm gereinigter Holzessig müssen mindestens 7,5 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. 10 ccm gereinigter Holzessig müssen 100 ccm Kaliumpermanganatlösung sofort entfärben.

Geschichtliches. Der Holzessig war schon den alten Aegyptern bekannt, welche ihn zum Einbalsamiren ihrer Todten verwendeten. Schriftsteller der alten Griechen und Römer erwähnen ihn, Plinius der Aeltere 50 n. Chr. bei Beschreibung der Darstellung des flüssigen Holztheeres, des *Κέδριον* oder Cedrium. Die damalige Bereitung des Holzessigs scheint von der heutigen älteren und noch hier und da gebräuchlichen Methode wenig verschieden gewesen zu sein, denn Plinius sagt in seiner Historia naturalis Lib. 11, de pice: *Pix liquida in Europa ex teda coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet. Primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur.*

Bestandtheile des Holzessigs. Bei der trocknen Destillation der Brennstoffe entstehen eine grosse Anzahl von flüchtigen Substanzen, welche man nach ihren physikalischen Eigenschaften in gasförmige, flüssige und theerartige einzutheilen pflegt. Als nicht flüchtiger Rückstand hinterbleibt Kohle nebst den in ihr enthaltenen unorganischen Salzen (die Asche). Die Destillationsprodukte der Steinkohlen sind im Allgemeinen die nämlichen wie die bei der Destillation des Holzes gewonnenen. Indessen zeigt sich dabei doch der Unterschied, dass bei der Destillation der Steinkohlen die an Wasserstoff und Sauerstoff reichen Glieder der Methanreihe auf ein Minimum herabsinken, während dieselben bei der Destillation des Holzes erheblich vermehrt sind. — Wird Holz der trocknen Destillation unterworfen, so entweichen zunächst bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr condensirbare Gase (die gasförmigen Produkte); alsdann erhält man ein saures wässriges Destillat, den sog. Holzessig, endlich destillirt Theer über (Holztheer), während im Rückstand Kohle nebst Asche verbleibt. Die nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Destillationsprodukte des Holzes.

I. Gasförmige Produkte (Leucht- und Heizgas).

Wasserstoff H_2	Kohlenoxyd CO
Methan CH_4	Kohlensäure CO_2
Aethylen C_2H_4	*Benzol C_6H_6
Acetylen C_2H_2	*Toluol C_7H_8
Propylen C_3H_6	*Xylol C_8H_{10}
Butylen C_4H_8	*Naphthalin $C_{10}H_8$.

II. Flüssige Produkte (Holzessig).

Wasser H_2O	Methylalkohol CH_4O
Ameisensäure CH_2O_2	Methylacetat $C_2H_3O_2CH_3$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	Allylalkohol C_3H_6O
Propionsäure $C_3H_6O_2$	Aceton C_3H_6O
Buttersäure $C_4H_8O_2$	Furfurol $C_5H_4O_2$
Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$	Ammoniaksalze

*) Diese an sich flüssigen bzw. festen Kohlenwasserstoffe sind nur in geringen Mengen vorhanden.

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	Organische Basen
Crotonsäure $C_4H_6O_2$	Phenole
Angelikasäure $C_5H_8O_2$	Theerige Substanzen.

III. Theerartige Produkte (der Holztheer).

Benzol C_6H_6	Carbolsäure C_6H_6O
Toluol C_7H_8	Kresole C_7H_8O
Xylol C_8H_{10}	Xylenole $C_8H_{10}O$
Styrol C_8H_8	Brenzkatechin $C_6H_6O_2$
Naphthalin $C_{10}H_8$	Guajakol $C_7H_8O_2$
Reten $C_{18}H_{18}$	Kreosol $C_8H_{10}O_2$
Paraffine $C_{20}H_{42}$—$C_{22}H_{46}$	Brandharze.

IV. Holzkohle.

Kohlenstoff (85%). Feuchtigkeit 12%. Asche 3%.

In der Praxis ist die Scheidung natürlich keine so vollkommene wie auf dem Papier. Man wird in der Gruppe I auch Bestandtheile der Gruppe II und III wiederfinden und vice versa.

Die Gesammtheit der gasförmigen Produkte findet Verwendung als Leucht- oder Heizgas. Zu Heizzwecken kann das Holzgas direkt verwendet werden. Zu Leuchtzwecken ist es seiner geringen Leuchtkraft wegen direkt weniger geeignet. Die Leuchtkraft steigt jedoch selbst über diejenige des Steinkohlengases hinaus, wenn das Gas überhitzt wird. Es bilden sich dann sog. schwere Kohlenwasserstoffe, welche die Leuchtkraft des Gases bedingen.

Der Holzessig enthält neben Wasser als wesentliche Bestandtheile Essigsäure (6—9 Proc.), Methylalkohol (6—10 Proc.) und Aceton. Daneben wechselnde Mengen theerartiger Bestandtheile, die zum Theil sich ausscheiden, zum Theil gelöst bleiben. Er wird im Wesentlichen auf Essigsäure und Methylalkohol verarbeitet.

Der Holztheer hat je nach der Art des Holzes, aus dem er gewonnen wurde, und der Leitung des Destillationsprocesses sehr abweichende Zusammensetzung. Vom Steinkohlentheer unterscheidet er sich durch das Fehlen der in diesem vorkommenden Basen (Anilin- und Chinolinbasen). Der Holztheer wird meist zu technischen Zwecken, der Buchenholztheer wesentlich zur Darstellung von Kreosot und Guajakol verwendet.

Die Kohle dient fast ausschliesslich zu technischen Zwecken (Heizung, Schiesspulverfabrikation u. s. w.).

Darstellung. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei von einander verschiedenen Methoden.

1. Verkohlung in Meilern. Bei dieser ist die Gewinnung der Holzkohle die Hauptsache; Gewinnung von Holzessig und Holztheer bleibt Nebensache: Holz wird in grossen Haufen aufgeschichtet, diese mit Erde und Rasen bedeckt und hierauf angezündet. Durch Ab- und Aufdecken der Rasenschicht wird die Verbrennung so geregelt, dass sie nur eine unvollständige ist. Die sich condensirenden Verkohlungsprodukte (Holzessig und Theer) werden durch Rinnen, welche am Grunde des Meilers vorgerichtet sind, abgeleitet. Die Meilerverkohlung liefert die beste Holzkohle, doch geht von den flüchtigen Nebenprodukten der unvollständigen Verkohlung die Hauptmenge verloren. Man hat versucht, dem durch Construktion sog. Meileröfen abzuhelfen, doch ist die in diesen gewonnene Kohle nicht von der Güte der Meilerkohle.

2. Verkohlung in Retorten wird angewendet, wenn es sich darum handelt, die flüchtigen Destillationsprodukte zu gewinnen. Die gleichzeitig erzeugte Holzkohle ist dichter und der Meilerkohle gegenüber sehr minderwerthig. Die Retorten sind entweder horizontal liegende wie die in den Gasfabriken benutzten oder es sind stehende Cylinder aus Schwarzblech. Den letzteren Fall veranschaulicht umstehende Figur No. 7. Die stehende Retorte *a* wird durch Aufheben des Deckels *b* mit Holz beschickt und erhitzt. Die flüchtigen Produkte entweichen durch das Rohr *c* in das Kühlsystem *d, m, n, x, p, r, g,* welches

aus dem Reservoir *h* durch *i* mit kaltem Wasser gespeist wird. Die nicht condensirbaren gasigen Produkte (CO, CH_4 etc.) werden durch *o* in die Feuerung geleitet, während die flüssigen Antheile in die durch *k* mit einander communicirenden Vorlegegefässe *h* und *e* abfliessen und durch den in *e* befindlichen Hahn entleert werden können. Von Einfluss auf die Ausbeute ist die Art des Erhitzens. Bei recht langsam vorschreitender Erhitzung werden mehr gasige Produkte, bei rascher Erhitzung mehr flüssige Produkte gebildet. Ebenso ist natürlich die Ausbeute abhängig von der Art des zu verkohlenden Holzes. Es geben etwa:

	Kohle	Theer	Holzessig
Fichtenholz trocken	21 Proc.	12 Proc.	42 Proc.
Birken- und Buchenholz trocken	24 -	9 -	44 -

Gegenwärtig werden auch Sägespähne und die ausgelaugten Farbehölzer der trocknen Destillation unterworfen.

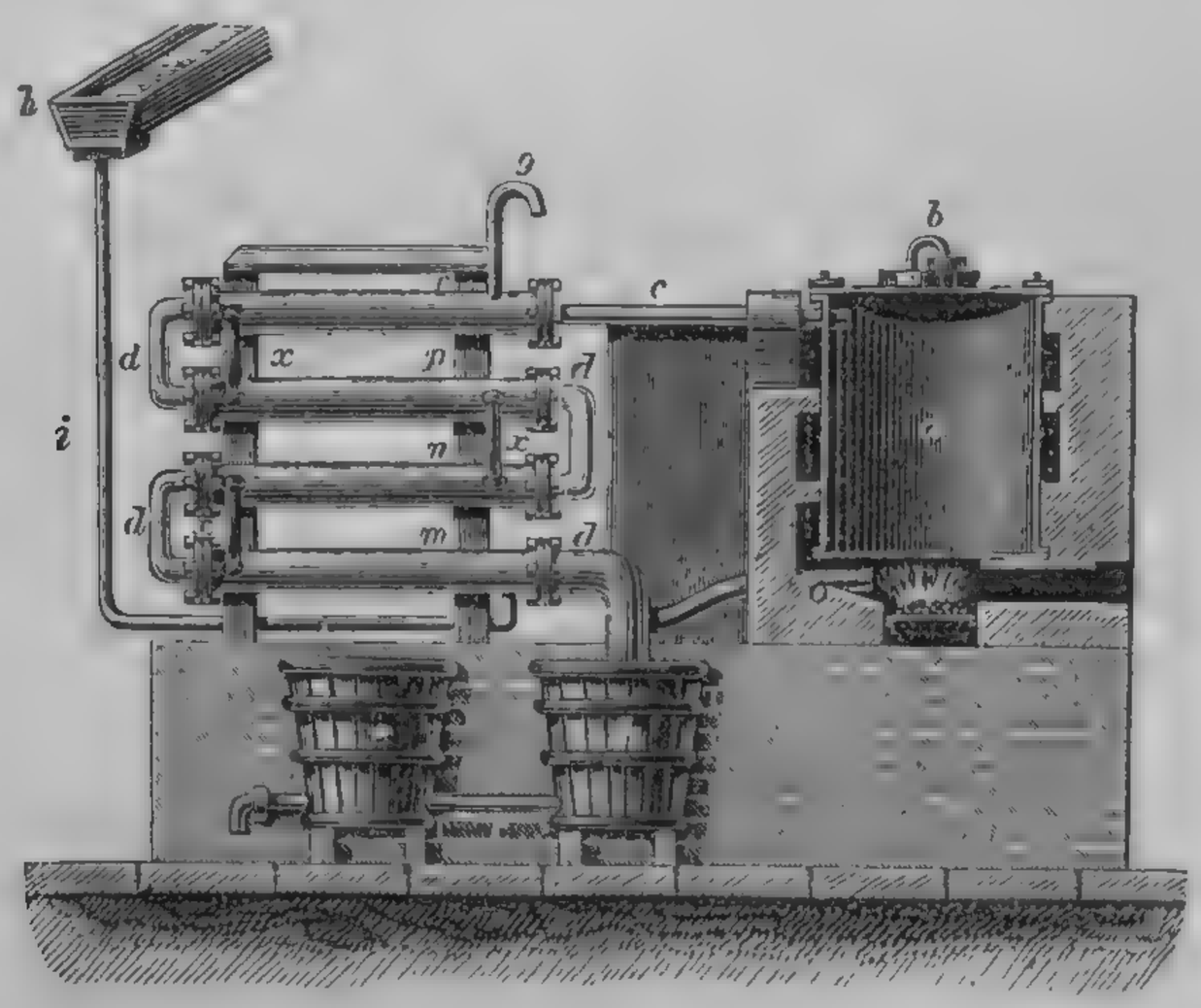


Fig. 7.

Verarbeitung des Holzessigs. Der Holzessig wird in der Regel zur Gewinnung von Methylalkohol, Aceton, namentlich aber von Essigsäure oder essigsauren Salzen verarbeitet. Zunächst unterwirft man ihn einer Destillation: die zuerst übergehenden 10 Proc. werden als roher Holzgeist, roher Methylalkohol, Holzspiritus in den Handel gebracht. Die weiter übergehenden 80 Proc. werden auf Essigsäure verarbeitet. Entweder sättigt man das essigsaure Destillat zunächst mit Aetzkalk und setzt das entstehende Calciumacetat mit Natriumsulfat um, wobei sich unlöslicher Gyps und lösliches Natriumacetat bilden:

$$1)\ Ca(OH)_2 + 2\,CH_3\,COOH = 2\,H_2O + (CH_3\,COO)_2\,Ca$$

$$2)\ (CH_3\,COO)_2\,Ca + Na_2\,SO_4 = Ca\,SO_4 + 2\,CH_3\,COO\,Na$$

oder man sättigt das essigsaure Destillat direkt mit Soda und erhält alsdann natürlich ohne Weiteres ebenfalls Natriumacetat. Die Natriumacetatlaugen geben nach dem Einengen bis auf 1,35 spec. Gew. krystallisirtes Natriumacetat. Dasselbe ist durch beigemengte theerige Verunreinigungen stark braun bis braunroth gefärbt und wird deshalb Rothsalz genannt. Dieses Rothsalz ist das wichtige Ausgangsmaterial zur Darstellung der Hauptmengen Essigsäure, welche gegenwärtig verbraucht werden. Um es von den anhaftenden Theerbestandtheilen zu reinigen, wird es in eisernen Pfannen sehr allmählich bis zum Schmelzen erhitzt und einige Zeit bei 260° gehalten. Dabei verflüchtigen sich die verunreinigenden Theerbestandtheile zum Theil, zum Theil verbrennen sie dabei zu Kohlensäure. Die Operation gilt als beendigt, wenn sich eine gezogene Probe in Wasser ohne

Färbung auflöst. Das Erhitzen hat mit Vorsicht zu geschehen; namentlich ist ein Ueberschreiten der Temperatur von 260° C. zu vermeiden, weil sonst durch Bildung von Aceton Verluste eintreten und durch Entzündung der dabei sich entwickelnden Dämpfe Explosionen erfolgen können. Das so von Brandharzen befreite rohe Natriumacetat wird später mit Schwefelsäure destillirt und liefert nunmehr eine Essigsäure von solcher Reinheit, dass deren Verwendung in verdünntem Zustande als Essig (Mollerat's Essig) nichts entgegen steht.

Verhältnissmässig geringe Mengen des rohen Holzessigs werden in unverarbeitetem (naturellem) Zustande in den Handel gebracht und dienen zu Conservirungszwecken (zum Räuchern von Fleisch und Fleischwaaren). Ein solcher roher, unverarbeiteter Holzessig ist das *Acetum pyrolignosum crudum* des deutschen Arzneibuches. — Ausser diesem hat das Arzneibuch auch noch ein *Acetum pyrolignosum rectificatum* aufgenommen. Man gewinnt dieses Präparat, indem man den rohen Holzessig aus Glasretorten destillirt und etwa 80—90 Proc. auffängt. Da der rohe Holzessig kein einheitlicher Körper ist, und die in ihm enthaltenen Substanzen sehr verschieden flüchtig sind, so ist das bei jeder Operation erhaltene Destillat zu mischen und nur in seiner Gesammtheit als rektificirter Holzessig zu verwenden. Durch die Rektifikation wird ein grösserer Theil der schwerer flüchtigen Theerantheile zurückgehalten; gleichzeitig aber wird das Destillat ärmer an Essigsäure, da mit den Wasserdämpfen nur ein Theil der Essigsäure sich verflüchtigt, ein anderer, erheblicher Theil aber im Destillationsrückstande verbleibt. Diesem Umstande hat das Arzneibuch dadurch Rechnung getragen, dass für den rohen Holzessig ein Minimalgehalt an Essigsäure von 6 Proc., für den rektificirten Holzessig dagegen ein solcher von nur 4,5 Proc. Essigsäure gefordert wurde.

Eigenschaften. a) Der rohe Holzessig bildet eine braune, klare, zugleich nach Theer und Essigsäure riechende Flüssigkeit von saurem und theerartigem (bitterlichem) Geschmacke, aus welcher sich im Verlauf der Aufbewahrung theerartige Massen abscheiden, die sich zum Theil an den Wandungen, zum Theil an dem Boden der Glasgefässe ablagern.

b) Der gereinigte Holzessig bildet eine farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von ebenfalls brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack. Im Verlaufe der Aufbewahrung ist zwar sichtbare Abscheidung von Theer nicht wahrzunehmen, aber es kann ein Nachdunkeln der ursprünglich nur wenig gefärbten Flüssigkeit eintreten. Es empfiehlt sich nicht, einen so veränderten Holzessig nochmals durch Destillation zu reinigen, vielmehr ist es in solchem Falle geboten, eine neue Menge rohen Holzessigs der Destillation zu unterwerfen. Den unbrauchbar gewordenen gereinigten Holzessig pflegt man einem grösseren Vorrath von rohem Holzessig beizumischen.

Prüfung. a) Des rohen Holzessigs. 1. Man mischt etwa 50 ccm des Holzessigs mit 50 ccm Wasser, filtrirt, falls eine Trübung entstehen sollte, bringt von dem Filtrat etwa je 10 ccm in zwei Reagenzgläser und fügt nun zu dem Inhalt des einen allmählich etwas Baryumnitrat-, zu dem andern etwas Silbernitratlösung hinzu. Es darf durch beide Reagentien nur opalisirende Trübung hervorgerufen werden. Das Arzneibuch lässt daher geringe Menge von Schwefelsäure und Salzsäure bez. Chloriden zu. Die Reaktion mit Silbernitrat ist bald zu beobachten, da nach einiger Zeit (beim Erhitzen sehr schnell) Reduktion des Silbernitrates erfolgt. — 2. Weitere 10 ccm mischt man mit 10 ccm kräftigen Schwefelwasserstoffwassers: es darf überhaupt keine Veränderung eintreten. Ein schwarzer Niederschlag würde auf Blei oder Kupfer, ein weisser auf Zink hinweisen. Bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen würde Ausscheidung von Schwefel erfolgen. Schwefelausscheidung, die nach Verlauf längerer Zeit erst eintrat, könnte jedoch auch durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Schwefelwasserstoff bedingt sein. — 3. Zur Feststellung des vorgeschriebenen Säuregehaltes pipettirt man 10 ccm Holzessig in ein Kölbchen, lässt 10 ccm Normal-Kalilauge

zufliessen, mischt gut durch und prüft nun mittels rothen und blauen Lackmuspapieres. Rothes Lackmuspapier darf noch nicht gebläut werden, d. h. der rothe Holzessig soll mindestens 6 Proc. Essigsäure enthalten. Eine Titration unter Benutzung eines Indikators wie z. B. Phenolphtaleïn ist wegen der dunklen Färbung des Holzessig's nicht gut ausführbar.

Der rohe Holzessig hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade etwa 5—10 Proc. flüssigen Theer; sein spec. Gewicht schwankt zwischen 1,020—1,035.

b) Des gereinigten Holzessigs. 1. Die Prüfung auf Schwefelsäure, Chlor und Metalle erfolgt wie bei rohen Holzessig angegeben aber in dem unverdünnten Präparate. 2. 10 ccm gereinigter Holzessig werden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit Normalkalilauge titrirt. Es sollen bis zum Eintreten der dauernden Rothfärbung mindestens 7,5 ccm Kalilauge erforderlich sein, d. h. der gereinigte Holzessig soll mindestens 4,5 Theile Essigsäure in 100 Vol. enthalten. — 3. Man versetzt 10 ccm gereinigten Holzessig mit 100 ccm Kaliumpermanganatlösung: Es soll sofort Entfärbung eintreten. Diese Prüfung richtet sich gegen etwa hergestellte künstliche Mischungen von Essig mit ähnlich riechenden Zusätzen. Die Reduktion des Kaliumpermanganates wird für einen Beweis angesehen, dass das Präparat *lege artis* bereitet wurde, weil es eben erhebliche Mengen reducirender Bestandtheile enthält. Absolut beweisend ist natürlich diese Probe nicht.

Aufbewahrung. Der rohe Holzessig wird in der Regel in Glasflaschen, Thonkrucken oder Glasballons aufbewahrt und zwar zweckmässig an einem kühlen, dem Sonnenlicht nicht direkt ausgesetzten Orte. — Den gereinigten Holzessig bewahre man, da er wie schon bemerkt leicht nachdunkelt, vor Luft und Licht möglichst geschützt auf. Zu diesem Zwecke fülle man etwa 100 ccm fassende Flaschen von braunem Glase völlig damit an, verschliesse sie so, dass keine Luft im Gefässs bleibt mit Kork und stelle die Fläschchen an einem kühlen und vor direktem Licht geschützten Orte auf den Kopf. Dadurch wird zwar das Nachdunkeln nicht völlig verhindert, aber doch einige Zeit verzögert.

Anwendung. Der rohe Holzessig besitzt wegen seines Gehaltes an Holzgeist und Phenolen (Kreosot) stark fäulnisswidrige und antiseptische Eigenschaften. Auf Schleimhäute und Wunden wirkt er adstringirend und sekretionsbeschränkend. Man benutzt ihn zu desinficirenden Räucherungen, zum Verbande schlaffer und jauchiger Wunden, bei Decubitus, Frostbeulen, zu Einspritzungen in die vagina, mit 2—5 Theilen Wasser vermischt. Die technische Verwendung zum Räuchern von Fleisch und zu mannigfachen Conservirungszwecken ist bekannt. Innerlich wirkt der rohe Holzessig schon in Gaben von 10—20 gr giftig; er wird daher innerlich nicht gegeben. — Der gereinigte Holzessig besitzt schwächere desinficirende Eigenschaften wie der vorige. Trotzdem zieht man ihn wegen seines weniger intensiven Geruches bisweilen vor und benutzt ihn zu Mund- und Gurgelwässern, Pinselsäften. Innerlich wird er in Gaben von 0,5 bis 1,0 gr bei Erbrechen und Magenstörungen geben. Verschreibt der Arzt *Acetum pyrolignosum*, so ist wahrscheinlich der rohe Holzessig gemeint; zum innerlichen Gebrauche ist jedoch unter allen Umständen nur der gereinigte Holzessig zu dispensiren.

Acetum Scillae.

Meerzwiebelessig. Acetum Scillae s. sciliticum. Vinaigre scillitique. Vinegar of squill.

Zu bereiten aus: Mittelfein zerschnittenen, getrockneten Meerzwiebeln 5 Th.; Weingeist 5 Th.; verdünnter Essigsäure 9 Th.; Wasser 36 Th. Die zerschnittenen Meerzwiebeln werden mit den Flüssigkeiten in einer verschlossenen Flasche 3 Tage hindurch bei 15 — 20° stehen gelassen, inzwischen häufig geschüttelt, alsdann ohne stärkeres Auspressen

durchgeseiht und nach 24stündigem Stehen filtrirt. Klare, gelbliche Flüssigkeit von saurem, nachher bitterem Geschmacke und säuerlichem Geruche. 10 ccm müssen zur Sättigung 8,3 bis 8,5 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

Geschichtliches. Zur Zeit Christi gebrauchte man bereits Meerzwiebelessig, denn Plinius (der Aeltere; 25 n. Chr.) erwähnt in seinen Schriften unter 28 verschiedenen Kräuteressigen auch *Acetum Scillae* (Lib. XXIV).

Darstellung. Die vorliegende Vorschrift differirt nicht von derjenigen der Ph. G. II. Die Meerzwiebel des Handels enthält trotz sorgsamer Aufbewahrung in trockner Luft stets 6—10 Proc. Feuchtigkeit. Zur Darstellung eines Meerzwiebelessigs mit möglichst constantem Gehalt ist daher eine vorherige Austrocknung, welche in dem Trockenschranke ausgeführt wird, und die Wägung der ausgetrockneten Meerzwiebel erforderlich. Durch Maceration oder Einweichung bei gewöhnlicher Temperatur findet genügende Extraktion statt. Durch Digestion, also durch Extraktion in der Wärme, würde vom Essig soviel Schleim gelöst werden, dass eine Filtration der Kolatur sehr erschwert wäre, andererseits wird dadurch das Präparat stärker gefärbt. Die durch Maceration gewonnene Flüssigkeit wird nur durch Koliren gesammelt, keineswegs mit Hülfe der Presse, auf welchem Wege wiederum soviel Schleimtheile in die Kolatur hineinkommen würden, dass eine Filtration nur nach langer Zeit des Absetzens möglich wäre. Der geringe Weingeistzusatz befördert auch hier die Haltbarkeit des Präparats. Der nach der alten Vorschrift bereitete Meerzwiebelessig ohne Weingeistzusatz machte bei längerer Aufbewahrung häufig weissliche Bodensätze, bestehend aus Kalksalzen und Schleimsubstanz. Der durch langsame Oxydation der in starker Verdünnung befindlichen Essigsäure an Säure ärmer gewordene Essig vermochte nämlich nicht die Kalksalze in Auflösung zu erhalten, nachdem er sie mit seinem ursprünglichen Säuregrade aus der Meerzwiebel aufgenommen hatte. Diese Oxydation wurde ausserdem durch den Schleim- und Zuckergehalt der Meerzwiebeln theils angeregt, theils unterstützt; heute ist sie durch den geringen Weingeistzusatz fern gehalten. Dass zur Bereitung dieses Essigs destillirtes Wasser zu nehmen ist, erscheint wesentlich, denn Brunnenwasser würde den Kalkerdegehalt des Meerzwiebelessigs vermehren und das spätere Abscheiden von Bodensätzen begünstigen.

Prüfung. Der vorschriftsmässig bereitete Meerzwiebelessig ist schliesslich auf seinen Essigsäuregehalt zu prüfen. 10 ccm desselben werden in ein Kölbchen pipettirt, mit etwas Wasser verdünnt und unter Zusatz von 2—3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung bis zur dauernden Rothfärbung mit Normal-Kalilauge titrirt. Von der letzteren sollen hierzu 8,3 bis 8,5 ccm erforderlich sein. Das würde einem Gehalte von 4,98 bis 5,1% Essigsäure entsprechen. Die Zulassung, eines solchen den praktischen Verhältnissen völlig entsprechenden Spielraumes in dem Essigsäuregehalte ist durchaus zu billigen, da bei der Darstellung geringe Verdunstung sich nicht völlig ausschliessen lässt, auch die Meerzwiebeln kleine Mengen löslicher Säuren enthalten. Ferner soll der Meerzwiebelessig eine gelbliche Flüssigkeit darstellen, während die neue Ph. Austr. eine rothbraune fordert, obgleich die Vorschriften beider Ph. ziemlich übereinstimmen. Diese Verschiedenheit der Farbe beruht auf dem Umstande, dass in Oesterreich die rothe, bei uns in Deutschland aber die weisse Varietät der Meerzwiebel officinell ist. Nach v. Schroff's Untersuchungen soll den rothen Meerzwiebeln grössere Wirksamkeit zukommen.

Aufbewahrung. Ueber den Einfluss des Sonnenlichtes auf die Meerzwiebel wissen die Züchter und Sammler dieser Zwiebel zu berichten. Damit wird aber auch angedeutet, dass der Meerzwiebelessig vor grellem Tageslicht möglichst zu schützen ist, um etwaige Veränderungen, welche auf die arzneiliche Wirkung störenden Einfluss ausüben könnten, zurückzuhalten.

Anwendung. Innerlich giebt man 1,0—5,0gr oder 20—100 Tropfen mehrmals täglich für sich (in Zuckerwasser) oder in Mixturen oder Saturationen als harntreibendes, auswurfbeförderndes und Wassersuchts-Mittel. Als sehr starke Gabe sind 5,0 und als überaus starke Tagesgabe sind 25,0 anzusehen. Diese Maximalgaben sind zweckmässig einzuhalten. Aeusserlich wird er in warmen Kataplasmen, Klystiren, Gurgelwässern (circa 10,0 g auf 100,0) angewendet. In der pharmac. Praxis wird er bei der Bereitung des nur selten verordneten *Emplastrum Conii ammoniacatum* und des *Oxymel scilliticum* verwendet.

Acidum aceticum.

Essigsäure; Eisessig; Essigsäurehydrat; Acidum aceticum concentratum (Ph. Austr.); **Acetum radicale; Acetum glaciale; Acide acétique cristallisable** (Ph. Gall); **Acetic acid; Glacial acetic acid.**

Klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende, flüchtige, in der Kälte krystallisirende, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, in 100 Theilen mindestens 96 Theile Essigsäure enthaltend. Sie siedet bei etwa 117°. Spez. Gewicht nicht über 1,064.

Wird 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Die mit 20 Theilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung; noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden.

5 ccm einer Mischung aus 1 Theil Säure und 9 Theilen Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Geschichtliches. Geber lehrte die Darstellung einer reineren, wenn auch noch verdünnten Säure durch Destillation des Weinessigs, die dann im 15. Jahrhundert (Basilius Valentinus) in noch concentrirterem Zustande als Destillat des Grünspans bekannt wurde. 1702 stellte Stahl eine noch stärkere und reinere Säure durch Destillation von essigsauren Alkalien mit Vitriolöl dar. De Lauragais spricht 1759, ohne allerdings eine Bereitungsweise anzugeben, von krystallisirter Essigsäure, während Tob. Lowitz 1789 (ein deutscher Chemiker in Petersburg) durch Gefrierenlassen der Stahl'schen Säure und mehrmalige fraktionirte Destillation die wasserfreie, krystallisirte Essigsäure, den sogen. „Eisessig“ gewann. Lowitz u. A. haben später die Darstellungsweise aus Acetaten mit saurem Kaliumsulfat oder mit Schwefelsäure, ebenso aus Bleiacetat mit Schwefelsäure, kommentirt.

Vorkommen. Im freien Zustande kommt die Essigsäure weit verbreitet in der organischen Natur, wenn auch immer nur in kleinen Mengen vor, z. B. in zahlreichen thierischen Flüssigkeiten (Schweiss, Harn u. s. w.); gebunden, besonders häufig im Pflanzenreich, in Form von Salzen (an Calcium und Kalium), mit Alkoholen als Aetherarten und in ätherischen Oelen. Weit verbreiteter aber ist das Vorkommen der Säure als Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen bei Fäulniss, Gährung, trockner Destillation, Oxydation u. s. w.

Darstellung. Reine, wasserfreie Essigsäure wird, wie auch *Acid. aceticum* und *Acidum aceticum dilutum*, im Grossen aus Holzessig, (s. d.) bez. aus dem daraus dargestellten Natriumacetat gewonnen. Die Darstellung chemisch reiner Essigsäure geschieht auch durch Erhitzen des sauren Kaliumacetates bis zu 300°. Zu diesem Zweck wird neutrales Kaliumacetat mit 1 Mol. Essigsäure (im verdünnten Zustande) in einem Destillirgefäss gemischt, das Gemisch einer Temperatur bis 200° ausgesetzt und nach dem Wechseln der Vorlage die jetzt übergehende wasserfreie Säure aufgefangen.

Die Darstellung der officinellen Essigsäure geschieht aber allgemein durch Zersetzung von Natriumacetat mit Schwefelsäure und wird meist nur in chemischen Fabriken vorgenommen, weil die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium keine materiellen Vortheile bietet. Dieselbe zerfällt in die Herstellung von wasserfreiem Natriumacetat und in die Darstellung der Essigsäure selbst aus letzterem mit conc. Schwefelsäure. Vorbedingung zur Erzielung eines

Fig. 8.

reinen Präparats sind reine Materialien. Die fabrikmässige Darstellung der Essigsäure hat den Vortheil vor der Bereitung im pharm. Laboratorium, dass bei ersterer die Rückstände verwerthet werden können, bei letzterer nicht oder doch nur in sehr beschränktem Maasse. Es soll im Nachfolgenden eine Bereitungsweise gegeben werden, wie sie dem Princip nach im Grossen ausgeführt wird, sich aber im Kleinen ebenfalls passend ausführen lässt.

Reines, chlorfreies Natriumacetat wird im Wasserbade unter Umrühren von dem grössten Theil seines Krystallwassers befreit. Man kann dies in einem eisernen Kessel vornehmen. Das Salz schmilzt zunächst und verwandelt sich schliesslich in ein weisses, schuppig-krystallinisches Pulver. Darauf wird der Kessel aus dem Wasserbade gehoben und über schwachem Kohlenfeuer erhitzt, wobei nochmaliges Schmelzen eintritt. Auch jetzt wird wieder so lange mit einem Spatel gerührt, bis alles zu einer pulvrigen, asbestglänzenden Masse erstarrt ist, welche nach dem Erkalten in Pulverform No. 3 verwandelt wird.

Natriumacetat, $CH_3 . COONa + 3 H_2 O$, enthält 39,7 % Krystallwasser; 10 Th. krystallisirtes Salz geben daher 6 Th. wasserfreies. Uebrigens treibt man es bei

der fabrikmässigen Darstellung der Essigsäure nicht bis zur völligen Entwässerung, sondern benutzt ein etwas wasserhaltiges Natriumacetat und corrigirt durch fraktionirte Destillation, weil schwächere Säure ebenfalls Handelswaare ist. Das Erhitzen über freiem Feuer darf nicht zu weit getrieben werden, da sonst theilweise Zersetzung des Natriumacetats, unter Bildung von Aceton und Natriumcarbonat, eintreten würde.

Das entwässerte und gepulverte Natriumacetat wird in eine Tubulatretorte gegeben (deren Bauchraum zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllt sein kann) und diese in ein Sandbad gelegt. Nachdem der Retortenhals mit einem Kühlapparat verbunden ist, giesst man mit Hülfe eines Trichters durch den Tubus auf 100 Th. wasserfreies Natriumacetat 80 Th. Schwefelsäure, das sind auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Säure. Das Aufgiessen der conc. Schwefelsäure auf das gepulverte Salz muss mit Vorsicht geschehen, weil dabei eine lebhafte Erwärmung stattfindet, die, sobald keine gleichmässige Durchwärmung abgewartet wird, ein Zerspringen der Retorte herbeiführen kann. Ein mechanisches Mischen der Säure mit dem Salz ist hier nicht ausführbar, man bahnt es aber einigermassen dadurch an, dass man in das Salzpulver mittels eines Glasstabes eine trichterförmige Vertiefung macht, in welche die Säure einfliesst und von da aus die Masse gleichmässig allmählich durchdringt. In Folge eingetretener Temperaturerhöhung entwickeln sich in der Retorte sofort Essigsäuredämpfe, und während noch der letzte Rest der Schwefelsäure zufliesst, befindet sich die Destillation in vollem Gange, die man nach Verschluss des Tubulus durch anfangs mässiges, zuletzt bis zum Sieden gesteigertes Erhitzen unterhält, wobei etwa $^2/_3$ des Gewichts des wasserfreien Natriumacetates an Essigsäure erhalten wird.

Um die Essigsäure leicht und vollständig auszutreiben, muss mehr Schwefelsäure genommen werden, als zur Bildung von neutralem Natriumsulfat erforderlich ist und zwar wie oben angegeben auf 3 Mol $CH_3.COONa$ 2 Mol. H_2SO_4. Es treten bei Verwendung von 2 $CH_3.COONa$: 1 H_2SO_4 in Folge der nothwendig zu steigernden Temperatur (bis 180°) zur völligen Austreibung der Essigsäure, namentlich sobald organische Substanzen (Staub u. a.) zugegen sein sollten, Zersetzungsprodukte, wie Empyreuma, schweflige Säure auf, welche das Präparat verunreinigen und unbrauchbar machen. Ebenso erzielt man auch durch ein Mehr an Schwefelsäure eine stärkere Essigsäure, weil die Schwefelsäure Wasser zurückhält. Die Temperatur steigt hier nur auf 130—135°, wobei sämmtliche Essigsäure übergeht.

Wird das Mol.-Verhältniss von 2 Mol. Natriumacetat auf 1 Mol. Schwefelsäure genommen, so verläuft der Process nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3.COONa + H_2SO_4 = 2\,CH_3.COOH + Na_2SO_4$$
$$2\times 82 = 164 \;:\; 98 \;=\; 2\times 60 = 120 \;:\; 142$$

Natriumacetat — Schwefelsäure — Essigsäure — Natriumsulfat.

Bei Anwendung von 3 Mol. Natriumacetat und 2 Mol. Schwefelsäure bleibt in der Retorte ein Gemisch von neutralem und saurem Natriumsulfat zurück:

$$3\,CH_3.COONa + 2\,H_2SO_4 = 3\,CH_3.COOH + NaHSO_4 + Na_2SO_4$$
$$3\times 82 = 246 : 2\times 98 = 196 = 3\times 60 = 180 : 120$$

saures Natriumsulfat.

Die Mol.-Gew.-Verhältnisse 3 : 2 bieten den erstern gegenüber noch den Vortheil, dass der in der Retorte zurückbleibende Salzkuchen sich weit leichter in Wasser löst, als Na_2SO_4, dessen Herausbringen die Retorte meistens zum Bersten bringt.

Da die Essigsäure bei etwa 9° krystallinisch erstarrt, so darf die Temperatur des Kühlwassers nicht unter 10° sinken, weil sonst leicht Verstopfen des Kühlrohres eintreten kann. Ferner sollen Explosionen bei der Destillation der Essigsäure beobachtet sein, weil das angewandte Natriumacetat ameisensaures Salz enthielt. Die durch Schwefelsäure frei gemachte Ameisensäure zerlegt sich nämlich bei höherer Temperatur durch concentrirte Schwefelsäure plötzlich in Kohlenoxyd und Wasser. Zur Prüfung auf Ameisensäure versetzt man die mit

etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Natriumacetatlösung mit Silbernitrat und erwärmt bis zum Kochen. Ist Ameisensäure vorhanden, so scheidet sich metallisches Silber als schwarzer Niederschlag aus.

Endlich soll noch die Mahnung nicht unterbleiben, dass man sich nicht dem Einflusse der Essigsäuredämpfe aussetze und vor einem Umherspritzen der concentrirten Säure hüte. Die Dämpfe reizen eingeathmet die Lungen; auf die Haut, namentlich die Schleimhäute gebracht, bewirkt die Säure heftige Entzündung.

Reinigung und Entwässerung. Waren die benutzten Materialien, Natriumacetat und Schwefelsäure, nicht chlorfrei, so ist die daraus dargestellte Essigsäure Salzsäurehaltig. Um sie hiervon zu befreien, rektificirt man das Produkt über etwa $^1/_{50}$ seines Gewichts trocknem Natriumacetat. Eine Rektifikation müsste auch stattfinden, wenn Natriumacetat beim Einbringen des trocknen Pulvers durch Stäuben in den Retortenhals gelangt wäre. Enthielte die Essigsäure brenzliche Produkte, so müssen diese durch Oxydation zerstört werden. Zu diesem Zweck löst man in je 1 Liter Destillat etwa 2 gr rothes Kaliumdichromat, lässt 48 Stunden stehen und rektificirt die Säure aus einer Retorte bis fast zur Trockne aus dem Sandbade. Kaliumdichromat wirkt oxydirend. Durch Sauerstoffaufnahme werden die empyreumatischen Stoffe theils vergast, theils in feste Produkte verwandelt, die nicht flüchtig sind. Hier, wie überhaupt schon bei der Darstellung der Säure, thut man gut, das zuerst übergehende Zehntel für sich aufzufangen, weil dieser Theil die schwächste Essigsäure, die wasserhaltigste ist. Eine absolut reine Säure erhält man auch, wenn man die sonst fast reine Säure theilweise erstarren lässt und den flüssig gebliebenen Theil durch Absaugen oder Abtropfen bei niederer Temperatur entfernt.

Chemie. Die Formel der Essigsäure ist nach den heutigen Anschauungen $C_2H_4O_2$ oder $CH_3 . COOH$. Das Molekulargewicht ist = 60. Das letztere Formelbild lässt die Essigsäure als Methan erscheinen, in welchem ein H-Atom durch die Carboxylgruppe COOH ersetzt ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergiebt sich durch eine Reihe von Bildungsweisen, nach welchen die Essigsäure unzweifelhaft als ein Derivat des Methan's aufzufassen ist. Nämlich:

1. leitet man in eine ätherische Lösung von Methylnatrium Kohlensäure, so entsteht essigsaures Natrium:

$$\underset{\text{Methylnatrium.}}{CH_3Na} + CO_2 = CH_3 . CO . ONa.$$

2. Dasselbe Produkt erhält man beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitztes Natriummethylat:

$$\underset{\text{Natriummethylat.}}{CH_3ONa} + CO = CH_3 . CO . ONa.$$

3. Cyanmethyl (Acetonitril), aus Jodmethyl und Cyankalium erhalten, zersetzt sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien bei Gegenwart von Wasser in Essigsäure und Ammoniak:

$$\underset{\text{Cyanmethyl.}}{CH_3CN} + 2H_2O = CH_3 . COOH + NH_3.$$

4. Auch wird Acetylen durch Sauerstoff (Chromsäure) und Wasser bei Behandlung mit Alkalien in Essigsäure übergeführt:

$$\underset{\text{Acetylen.}}{C_2H_2} + O + H_2O = C_2H_4O_2.$$

In sehr naher Beziehung steht ferner die Essigsäure zu dem Aethylalkohol, als dessen Oxydationsprodukt (s. unter *Acetum*) sie aufzufassen ist.

$CH_3 . CH_2 . OH$	$CH_3 . CHO$	$CH_3 . COOH$
Aethylalkohol	Aldehyd	Essigsäure.

Auf dem relativ leicht verlaufenden Oxydationsprocess des Alkohols zu Essigsäure, der unter Umständen schon durch den Luftsauerstoff erfolgt, beruht die technische Darstellung des Essigs (siehe bei Acetum S. 11).

Essigsäure bildet sich aber überhaupt bei der Zersetzung organischer Substanzen, welche mindestens eine Methylgruppe in direkter Verbindung mit Kohlen

stoff, also den Complex $CH_3 . C$ enthalten. Von diesen gehen wieder die gleich der Essigsäure nur 2 At. Kohlenstoff enthaltenden Körper, nämlich Acetaldehyd, $CH_3 . CHO$, und Aethylalkohol, $CH_3 . CH_2 . OH$, durch Oxydation glatt in Essigsäure über (s. S. 11). Andere Substanzen liefern dagegen Essigsäure nur durch mehr oder minder starke Oxydationsmittel (Chromsäure, Kaliumdichromat, Braunstein und Schwefelsäure oder Salpetersäure, Kaliumpermanganat), während gleichzeitig dabei mindestens noch ein anderes Oxydationsprodukt entsteht. Glycerin, Weinsäure, Zucker u. A. geben, da sie keine Methylgruppe enthalten, auch keine Essigsäure.

Eigenschaften. Essigsäure ist bei mittlerer Temperatur eine klare, farblose, ätzende, eigenthümlich stechend sauer riechende und auch sauer schmeckende, flüchtige Flüssigkeit, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt und mit Ammoniak Nebel bildet. Siedepunkt ungefähr 117°. Reine, wasserfreie Essigsäure erstarrt schon bei + 16 bis 16,5°, officinelle, 96 proc. Säure bei etwa + 3 bis 4° zu glänzenden Blättern. In der Ruhe erstarrt die Säure oft nicht bei — 3 bis + 2°, es genügt dann eine geringe Erschütterung, um die Flüssigkeit in eine feste Krystallmasse überzuführen. Spec. Gew. der wasserfreien Säure 1,0553, dasjenige der officinellen 1,064 bei 15°. Beide geben mit Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, mit vielen ätherischen Oelen klare Mischungen, Schwefelkohlenstoff löst sie nicht. In Essigsäure sind ferner löslich: Kampher, Harze, fette Oele, Farbstoffe, Proteïnsubstanzen (Fibrin, gekochtes Eiweiss), viele Salze und einige Verbindungen, welche in andern Säuren und Flüssigkeiten nicht löslich sind. Auf die Haut gebracht zerstört sie das Zellgewebe und erzeugt schmerzhafte Brandblasen. Ihr Dampf ist entzündlich, aber nicht in dem Sinne wie Aether feuergefährlich, verbrennt mit mattblauer Flamme, bleibt aber bei Luftabschluss unzersetzt. Die Essigsäure gehört überhaupt zu den beständigsten Verbindungen, wird von Oxydationsmitteln, mit Ausnahme des Kaliumpermanganates, nicht angegriffen, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink bleiben selbst in der Hitze ohne wesentliche Einwirkung; dasselbe gilt von Reduktionsmitteln.

In der Reihe der Fettsäuren steht die Essigsäure unmittelbar hinter der Ameisensäure; sie ist, da sie nur eine COOH-Gruppe enthält, einbasisch, bildet aber mit Alkalien ausser neutralen auch saure Salze (wie z. B. $CH_3 . COOK + CH_3 . COOH$ und $CH_3 . COOK + 2\,CH_3 . COOH$), welche krystallinisch sind und in höherer Temperatur Essigsäure abgeben (s. Darstellung).

Bezüglich ihrer sauren Natur steht die Essigsäure zwischen der Kohlensäure und den sog. starken Mineralsäuren, d. h. sie treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, wird aber selbst aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. Ihre Salze heissen Acetate, und sind sämmtlich wasserlöslich. Sie geben mit Phosphoroxychlorid $= POCl_3$ oder mit Acetylchlorid $= C_2 H_3 ClO$ behandelt eine noch heftiger stechend als Essigsäure riechende, farblose Flüssigkeit, das Essigsäureanhydrid (Acetyloxyd) $= (C_2 H_3 O)_2 O$, welches nicht mit wasserfreier Essigsäure verwechselt werden darf. Wird Essigsäure mit Wasser gemischt, so erniedrigt sich ihr spez. Gew. nicht nach dem Maasse der Verdünnung, sondern das spez. Gew. steigt bis 20 Proc. Wassergehalt und fällt erst von da ab bei mehr Wasserzusatz. Oudemanns giebt die nachfolgende Tabelle des spez. Gew. Durch Multiplication der Gewichtsmenge Essigsäure mit 0,85 erfährt man das entsprechende Gewicht des Säureanhydrids.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass eine Säure von 54—55 Proc. Essigsäuregehalt dasselbe spez. Gew. besitzt, wie die officinelle Säure, und diese Schwankungen der spez. Schwere je nach dem Grade ihrer Verdünnung bedingen die Bestimmung der Säure durch Titriren. Aus Acetaten wird die Säure durch Destillation mit Phosphorsäure frei gemacht und im Destillat Essigsäure alkalimetrisch bestimmt.

Der qualitative Nachweis der Essigsäure beruht auf folgendem Verhalten. Kleine Mengen lassen sich in Lösung beim Kochen oder nach Zusatz von Schwefelsäure durch den Geruch wahrnehmen. Die Alkalisalze der Essig-

Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9995	0,9992	0,9983	34	1,0477	1,0459	1,0426	68	1,0753	1,0725	1,0679
1	1,0011	1,0007	0,9997	35	1,0489	1,0470	1,0437	69	1,0757	1,0729	1,0683
2	1,0026	1,0022	1,0012	36	1,0500	1,0481	1,0448	70	1,0761	1,0733	1,0686
3	1,0042	1,0037	1,0026	37	1,0511	1,0492	1,0458	71	1,0765	1,0737	1,0689
4	1,0057	1,0052	1,0041	38	1,0522	1,0502	1,0468	72	1,0768	1,0740	1,0691
5	1,0073	1,0067	1,0055	39	1,0533	1,0513	1,0478	73	1,0771	1,0742	1,0693
6	1,0089	1,0083	1,0069	40	1,0543	1,0523	1,0488	74	1,0773	1,0744	1,0695
7	1,0105	1,0098	1,0084	41	1,0553	1,0533	1,0498	75	1,0775	1,0746	1,0697
8	1,0120	1,0113	1,0098	42	1,0564	1,0543	1,0507	76	1,0777	1,0747	1,0699
9	1,0136	1,0127	1,0112	43	1,0574	1,0552	1,0516	77	1,0778	1,0748	1,0700
10	1,0151	1,0142	1,0126	44	1,0583	1,0562	1,0525	78	1,0778	1,0748	1,0700
11	1,0166	1,0157	1,0140	45	1,0593	1,0571	1,0534	79	1,0778	1,0748	1,0700
12	1,0181	1,0171	1,0154	46	1,0602	1,0580	1,0543	80	1,0778	1,0748	1,0699
13	1,0196	1,0185	1,0168	47	1,0612	1,0589	1,0551	81	1,0777	1,0747	1,0698
14	1,0210	1,0200	1,0181	48	1,0621	1,0598	1,0559	82	1,0776	1,0746	1,0696
15	1,0225	1,0214	1,0195	49	1,0629	1,0607	1,0567	83	1,0775	1,0744	1,0694
16	1,0240	1,0228	1,0208	50	1,0638	1,0615	1,0575	84	1,0773	1,0742	1,0691
17	1,0254	1,0242	1,0222	51	1,0647	1,0623	1,0583	85	1,0770	1,0739	1,0688
18	1,0268	1,0256	1,0235	52	1,0655	1,0631	1,0590	86	1,0767	1,0736	1,0684
19	1,0283	1,0270	1,0248	53	1,0663	1,0638	1,0597	87	1,0763	1,0731	1,0679
20	1,0297	1,0284	1,0261	54	1,0671	1,0646	1,0604	88	1,0758	1,0726	1,0674
21	1,0311	1,0298	1,0274	55	1,0678	1,0653	1,0611	89	1,0752	1,0720	1,0668
22	1,0325	1,0311	1,0287	56	1,0685	1,0660	1,0618	90	1,0745	1,0713	1,0660
23	1,0338	1,0324	1,0299	57	1,0692	1,0666	1,0624	91	1,0737	1,0705	1,0652
24	1,0352	1,0337	1,0312	58	1,0698	1,0673	1,0630	92	1,0728	1,0696	1,0643
25	1,0365	1,0350	1,0324	59	1,0705	1,0679	1,0636	93	1,0718	1,0686	1,0632
26	1,0378	1,0363	1,0336	60	1,0711	1,0685	1,0642	94	1,0706	1,0674	1,0620
27	1,0391	1,0375	1,0348	61	1,0717	1,0691	1,0648	95	1,0692	1,0660	1,0606
28	1,0404	1,0388	1,0360	62	1,0723	1,0697	1,0653	96		1,0644	1,0589
29	1,0417	1,0400	1,0372	63	1,0729	1,0702	1,0658	97		1,0625	1,0570
30	1,0429	1,0412	1,0383	64	1,0734	1,0707	1,0663	98		1,0604	1,0549
31	1,0441	1,0424	1,0394	65	1,0739	1,0712	1,0667	99		1,0580	1,0525
32	1,0454	1,0436	1,0405	66	1,0744	1,0717	1,0671	100		1,0553	1,0497
33	1,0466	1,0447	1,0416	67	1,0749	1,0721	1,0675				

säure geben mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Freie wie gebundene Säure mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, entwickelt beim Erwärmen den angenehmen Geruch des Essigäthers. Trockene Acetate mit arseniger Säure, selbst in kleiner Menge, gemischt und im Rohre geglüht, geben den durchdringenden, widerlichen Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins) =

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\,As\\(CH_3)_2\,As\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Prüfung. 1. Das spez. Gewicht sei nicht höher als 1,064. Die Bestimmung desselben giebt aus den angegebenen Gründen keinen sicheren Anhalt über den Gehalt an Essigsäure, ist aber unter Umständen geeignet, gewisse nicht vorgesehene Verunreinigungen zu finden. Auf solche wird man schliessen müssen, wenn der Essigsäuregehalt zutreffend ist, das spez. Gewicht aber nicht stimmt. 2. 5 ccm einer Mischung von 1 Th. der Säure und 9 Th. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man wird zweckmässig 10 gr der Säure mit 90 gr Wasser mischen, 5 ccm dieser Mischung in ein Kölbchen bringen, etwas Wasser und 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zusetzen und nun bis zur 2 bis

3 Minuten bestehen bleibenden Rothfärbung titriren. Nimmt man an, dass das Arzneibuch nach dem spec. Gewichte eine 96procentige Essigsäure verlangt, so stimmt die Titration nicht mit dem spec. Gewichte überein. Denn das Gemisch von 1 Gewichtstheil 96procentiger Essigsäure und 9 Gewichtstheilen Wasser, also eine 9,6procentige Säure besitzt das spec. Gewicht von 1,0136 (vgl. Oudemann's Tabelle), mithin sind in 5 ccm des abpipettirten Gemisches 0,5068 gr Essigsäure enthalten, die mindestens 8,1 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. Werden 5 ccm der verdünnten Essigsäure = 0,5068 wasserfreier Säure von 8 ccm Normal-Kalilauge gesättigt, so würde die Säure statt 96 Proc. nur 94,7 Proc. Essigsäure enthalten. Daher muss man, um den Gehalt der Essigsäure titrimetrisch zu bestimmen, einen aliquoten Theil nicht abmessen, sondern abwägen.

Bei der maassanalytischen Bestimmung der offic. Essigsäure verfährt man daher besser in folgender Weise. In eine genau tarirte 60—75 ccm haltende Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel tröpfelt man 12—15 Tropfen der zu untersuchenden Säure, verschliesst die Flasche sofort, stellt das Gewicht derselben genau fest, verdünnt mit etwa 10—15 ccm Wasser, giebt 5—6 Tropfen Phenolphtaleïnlösung als Indikator zu und lässt dann so lange aus einer Bürette Normal-Kalilauge zufliessen, bis eine entschieden rothe Färbung nach dem Umschütteln mehrere Minuten bleibend ist. Die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali wird mit dem Titer der Essigsäure (= 0,060) multiplicirt und dann der Gehalt der Säure nach Procenten berechnet. Gesetzt, es seien zur Sättigung von 0,732 gr Säure 11,7 ccm Normal-Kalilauge gebraucht worden, so enthielten 0,732 gr (0,060 × 11,7) 0,7020 gr Essigsäure = 95,9 Proc. (0,732 : 0,7020 = 100 : 95,9).

Die Flüchtigkeit der Säure ermittelt man durch Verdunsten von etwa 10—15 Tropfen auf einem Uhrgläschen im Wasserbade. Feste Bestandtheile bleiben als Ueberzug, Haut oder concentrisch gelagerte Schichten zurück, die man mittels der Lupe durchmustern kann. Ammonacetat, das sich bei sorgloser Aufbewahrung der Säure durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft gebildet haben kann, lässt sich auf diese Weise nicht erkennen, weil es bei Wasserbadtemperatur zersetzt wird. Ammon wird daher entweder durch Nessler's Reagens oder dadurch nachgewiesen, dass man 20 Tropfen Essigsäure mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure versetzt und dies Gemisch auf dem Dampfbade eintrocknet. Hinterbleibt ein Rückstand, so wird dieser unter dem Mikroskop bei 100facher Vergrösserung betrachtet. Etwa vorhandene Salmiakkrystalle verschwinden beim stärkern Erhitzen oder sie geben mit Kalilauge schwach erwärmt weisse Nebel, sobald man einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstab darüber hält.

3. Arsen wird leicht und hinreichend genau durch Zinnchlorür nachgewiesen. Man mischt im Reagensglase 3 ccm Zinnchlorürlösung mit 1 ccm Essigsäure und beobachtet, ob während einer Stunde eine Braunfärbung oder gar ein Niederschlag von metallischem Arsen entstanden sei. — 4. Schwefelsäure wird in der mit 20 Th. Wasser verdünnten Säure durch Zusatz von 3—4 Tropfen Baryumnitratlösung, in kleinen Mengen an der dabei auftretenden Trübung, erkannt, die sich sogleich oder nach Verlauf von 10 Minuten bemerkbar macht. Sind grössere Mengen vorhanden, so entsteht ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat in der angegebenen Zeit. — 5. Salzsäure wird in der zur Schwefelsäureuntersuchung benutzten verdünnten Essigsäure durch 3—4 Tropfen Silbernitratlösung nachgewiesen. Aehnlich wie bei 4. erscheint Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber, das aber nicht pulverförmig, wie Baryumsulfat, sondern flockig, käsig ist, sich am Licht schwärzt und in Ammoniak löst. — 6. Entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag in der 1 = 20 verdünnten Lösung, so können namentlich Blei und Kupfer vorhanden sein. Blei wird constatirt, sobald sich die mit 5 Th. Weingeist verdünnte Essigsäure auf Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure trübt oder einen weissen Niederschlag von Bleisulfat fallen lässt. Bei Gegenwart von Kupfer wird die im Porzellanschälchen auf $^1/_{10}$ eingedampfte und mit Ammoniak im Ueberschuss ver-

setzte Säure gebläut; ebenso erzeugt Kaliumferrocyanid in der Säure eine mehr oder weniger intensive Bräunung. Wäre hierbei nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine blaue Farbe zum Vorschein gekommen, so rührte diese von Eisen her, dessen Gegenwart das Arzneibuch unerwähnt lässt. Da Zinksulfid in Essigsäure unlöslich ist, so würde ein durch Schwefelwasserstoff erzeugter weisser Niederschlag ein Beweiss sein, dass die untersuchte Säure zinkhaltig wäre. Die Reaktion tritt bald nach Zusatz von Schwefelwasserstoff ein, eine nach einiger Zeit erscheinende milchige Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

Obgleich die im Handel vorkommende Essigsäure durchschnittlich ziemlich rein und frei ist von fremden Stoffen, so darf doch nicht die Prüfung auf die vorher angegebenen Verunreinigungen unterbleiben; ferner aber muss sich die Untersuchung noch auf Schwefeldioxyd (schweflige Säure) und empyreumatische Substanzen erstrecken, die mehrfach und auch gleichzeitig nebeneinander beobachtet sind. Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe der Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. Verschwindet während dieser Zeit die rothe Farbe, so kann dies ausser durch die beiden genannten Verunreinigungen verursacht sein durch Aceton und Ameisensäure. Sofortige Entfärbung tritt ein durch schweflige Säure. Essigsäure, welche brenzliche Stoffe enthält, zeigt nach dem Uebersättigen mit Soda und nachfolgendem Erhitzen bis zum Kochen einen eigenartigen Geruch, der manchmal an alten Käse erinnert, jedenfalls die Säure zum pharmaceutischen Gebrauch (Saturationen, Salzen und anderen Präparaten) unzulässig macht.

Aufbewahrung. Da Essigsäure sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, so muss sie in gut schliessenden Flaschen mit Glasstöpseln (Kork wird zerstört) aufbewahrt werden. Wenn die concentrirte Säure auch ätzende Eigenschaften besitzt, so gehört sie doch nicht zu den Separandis, weil der durchdringend stechende Geruch sie wohl genügend vor Verwechslung mit andern farblosen Flüssigkeiten schützt.

Gebrauch conc. Essigsäure. Die pharmaceutische Verwendung ist soeben angedeutet; selten wird die Essigsäure von Aerzten als Vesicatorium (Reizmittel) benutzt, indem man Fliesspapier, Leinwand oder Charpie damit durchfeuchtet auf die Haut legt oder die Haut damit einreibt (*Vésicatoire de Beauvoisin*). Als Aetzmittel wird die Säure mit $^1/_2$ Theil, zu subcutanen Einspritzungen mit 5 Theilen Wasser verdünnt, angewendet. Zu den meisten andern Verwendungen in der Therapie benutzt man *Acidum aceticum dilutum.*

Olfactorien oder Riechfläschchen mit Essigsäure sind Mischungen der letzteren mit indifferenten Stoffen. Man bringt in Fläschchen kleine Krystalle oder grobes Pulver von Kaliumsulfat oder auch Asbest und befeuchtet mit Essigsäure. Da Riechen und Einathmen von Essigsäuredämpfen die Lungen und Athmungsorgane reizt, so sind diese Riechfläschchen mit grosser Vorsicht zu benutzen.

Technische Verwendung findet Essigsäure in der Photographie; in der Chemie dient sie vielfach als Lösungsmittel bei Oxydations- und Reduktionsoperationen, zur Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult (Berichte d. chem. Ges. 19 und 21) u. s. w.

Acidum aceticum dilutum.

Verdünnte Essigsäure. Acetum concentratum. Acide acétique du commerce à 1,060 (Ph. Gall.). **Diluted acetic acid** (Brit.).

Eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruche und Geschmacke, in 100 Theilen 30 Theile Essigsäure enthaltend. Spez. Gewicht 1,041.

Wird 1 ccm verdünnte Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Die mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. Werden 20 ccm verdünnte Essigsäure mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. 5 ccm der Säure sollen 26 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Verdünnte Essigsäure fällt theils bei der Darstellung der conc. Essigsäure im Grossen, bei der man den Vorlauf besonders auffängt, ab, oder sie wird ebenfalls fabrikmässig aus Natriumacetat und Schwefelsäure bereitet. Hier ist jedoch nicht nöthig, das Natriumacetat zu entwässern, man nimmt vielmehr krystallisirtes Salz und zwar wie bei der Darstellung der conc. Essigsäure auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure.

$$\underset{\substack{\text{krystallisirtes Natriumacetat}\\ 3\times 136 = 408}}{3\,[CH_3\,.\,COO\,Na + 3\,H_2\,O]} + \underset{2\times 98 = 196}{2\,H_2\,SO_4} = \underset{\text{Essigsäure}}{3\,CH_3\,.\,COOH} + 9\,H_2\,O + Na\,HSO_4 + Na_2\,SO_4$$

Zusammenstellung des Apparates, Handhabung desselben und Verlauf der Operation sind wie bei *Acidum aceticum* angegeben. Steht arsenfreie englische Schwefelsäure zur Verfügung, so wird diese genommen und in gleicher Weise vorsichtig auf das kleinkrystallisirte oder grob gepulverte Salz gegossen. Das Destillat beträgt 74 — 79 Th. von 100 Th. Natriumacetat und enthält etwa 44 Th. wasserfreie Essigsäure. Bei diesem Gehalt müsste es noch mit Wasser zu 146 Th. *Acid. acet. dilutum* verdünnt werden.

Diese Verdünnung nimmt man vor nicht auf Grund der Bestimmung des spez. Gewichts, sondern auf Grund des alkalimetrisch bestimmten Säuregehaltes nach Rechnung. Gesetzt, es sei durch 2—3 übereinstimmende Titrirungen ermittelt worden, dass von 4210 gr Destillat 3,214 gr desselben durch 27,2 ccm Normal-Kalilauge gesättigt worden seien, so enthält das Destillat 50,77 Proc. Essigsäure ($0{,}060 \times 27{,}2 = 1{,}6320$ Essigsäure und $3{,}214 : 1{,}6320 = 100 : x = 50{,}77$ Proc.), das, um es auf 30procentige Säure zu stellen, zu 7124,7 gr aufzufüllen wäre $\left(\frac{50{,}77 \times 4210}{30} = 7124{,}7\right)$. Die nachfolgende Bestimmung des spez. Gewichts dient lediglich zur Controle der vorangegangenen alkalimetrischen Bestimmung und der Verdünnung.

Die Prüfung ist dieselbe, wie die der concentrirten Säure. Zunächst wird eine Verdunstung auf dem Wasserbade vorgenommen, zu der etwa 3—4 ccm verdünnte Essigsäure auf ein grösseres Uhrglas gegeben werden. Um Ammoniak zurückzuhalten, kann man gleich 2—3 Tropfen Salzsäure zumischen und dies Gemisch eindampfen. Ein Rückstand in Gestalt eines Anflugs, oder gar eines concentrisch geschichteten Ueberzugs, der unter der Lupe krystallinische Gebilde von Salmiak erkennen liesse, darf nicht wahrgenommen werden. Die weitere Prüfung auf Ammoniak geschieht dann wie bei *Acidum aceticum*.

Das Arzneibuch verlangt Untersuchung auf Arsen, Schwefelsäure, Salzsäure, Metalle und auf Brenzprodukte und schweflige Säure. Die Untersuchungsmethoden sind gleich den bei *Acid. acetic.* angegebenen. 1. Arsen wird erkannt, sobald in einem Gemisch von etwa 1 ccm verd. Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung im Laufe einer Stunde irgend welche helle oder dunkle Braunfärbung infolge abgeschiedenen, fein vertheilten metall. Arsens, oder gar ein pulverförmiger Absatz auftritt. 2. Schwefelsäure giebt, mit einigen Tropfen Baryumnitrat in der mit 5 Th. Wasser verdünnten Säure eine weisse Trübung oder ebensolchen Niederschlag. Dieselbe verdünnte Säure (1 : 5) darf auch 3. keine Salzsäure enthalten, die durch Silbernitrat in bekannter Weise nachgewiesen wird. 4. Erkennt man Metalle in der 1 : 5 verdünnten Säure durch Zusatz von Schwefelwasser-

stoffwasser; Blei und Kupfer färben als Sulfide die Flüssigkeit mehr oder weniger dunkelbraun oder geben in grösserer Menge schwarzbraune Niederschläge. Ueber spezielle Untersuchung auf Blei und Kupfer s. *Acid. aceticum*, ebenso auf Eisen. Zinksulfid fällt weiss und macht sich bald nach Zusatz des Reagens durch Opalisiren der Flüssigkeit erkennbar, während eine später auftretende milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel herrührt. 5. Empyreumatische Stoffe, schweflige Säure, Aceton, Ameisensäure werden durch $^1/_{10}$procentige Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen, von der 1 ccm (etwa 20 Tropfen) mit 20 ccm Säure gemischt werden. Tritt nach 10 Minuten langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung ein, so ist das Präparat zu beanstanden. Erforderniss bei Anstellung dieser Prüfung ist, dass der Versuch in einem reinen, nicht etwa durch Staub oder andere organische Stoffe verunreinigten Gefässe (Glase) angestellt werde, weil sonst durch diese das Kaliumpermanganat reducirt würde. Wäre man veranlasst, eine ad 3 und 4 verunreinigte Essigsäure revisionsfähig herzustellen, so geschieht dies nach dem bei *Acid. acet.* angegebenen Verfahren.

Bezüglich der alkalimetrischen Prüfung von *Acid. acet. dilutum* ist die Angabe des Arz. B. auch nur annähernd zutreffend bei *Acidum aceticum*. Es heisst in dem Text: 5 ccm der Säure sollen 26 ccm Normalkalilauge sättigen, was einem Gehalte von 30 Proc. Essigsäure entspricht. Nach Oudemann's Tabelle wiegen 5 ccm 30 procentiger Essigsäure bei 15° ($5 \times 1{,}0412 =$) 5,206 gr; 26 ccm Normalkalilauge sättigen 1,56 gr Essigsäure ($0{,}060 \times 26$), mithin enthalten 5 ccm 29,96 Proc. Essigsäure. Da das Ende der Reaktion aber erst bei einem Ueberschuss an Alkali durch Färbung des Indikators eintritt, so muss auch mit diesem Ueberschuss gerechnet werden. Derselbe beträgt aber bei unsern Messinstrumenten 0,1 ccm. Mithin wäre es richtiger gewesen, wenn zur Sättigung von 5 ccm *Acidum aceticum dilutum* nicht 26 ccm, sondern 26,1 ccm Normalkalilauge verlangt worden wären, d. h. 30,08 Proc. Essigsäure, wobei 0,08 Proc. auf die überschüssig zuzusetzende Lauge kommen. Für genaue Ermittelungen thut man besser, in einem Stöpselglase ungefähr 4—5 gr verdünnte Essigsäure genau abzuwägen, darauf 5—6 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zuzusetzen und solange Normallauge zuzugeben, bis die Rothfärbung einige Minuten hindurch bestehen bleibt. Zur Berechnung des Essigsäuregehalts wird die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge mit dem Titer der Essigsäure ($= 0{,}060$) multiplicirt und dann durch ein Regeldetriexempel der Procentgehalt festgestellt. Auch hier muss durch einen oder mehrere Controlversuche die Bestimmung bestätigt werden. Gesetzt, es seien zur Sättigung (bis zur bleibenden Rothfärbung) von 4,6921 gr *Acid. acetic. dilutum* 23.9 ccm Normalkalilauge gebraucht worden, dann wären ($23{,}9 \times 0{,}060 =$) 1,434 gr Essigsäure in 4,6921 gr *Acid. acet. dil.* gefunden, was einem Gehalt von 30,57 Proc. ($4{,}6921 : 1{,}434 = 100 : x$) entspricht. Statt Phenolphtaleïn lässt sich auch Lackmus als Indikator bei der alkalimetrischen Bestimmung von Essigsäure benutzen.

Aufbewahrung der verdünnten Essigsäure geschieht in derselben Weise wie bei der concentrirten Säure.

Anwendung. In der Therapie findet verdünnte Essigsäure selten Verwendung, meist da, wo auch concentrirte Säure benutzt wird, z. B. zum Auflösen hornartiger Ablagerungen auf der Epidermis (Warzen etc.) Innerlich giebt man sie zu 0,25—1,0 gr mit Zuckerwasser oder in Mixturen zusammen mit Essigäther und Syrup. Unter dem Namen *Acetine* wird verdünnte Essigsäure, mit etwas Rosanilin (Fuchsin) gefärbt, als Geheimmittel gegen Hühneraugen vertrieben. Hauptsächlich findet sie pharmaceutische Verwendung zur Darstellung von *Acetum aromaticum*, *A. Digitalis*, *A. Scillae*, *Keratin*, *Liquor Ammonii acetici*, *Liquor Kalii acetici* und andern Acetaten.

Acidum arsenicosum.

Arsenige Säure, Weisser Arsenik; Arsentrioxyd; Arsenicum album; Arsen; Acide arsénieux; Arsenic blanc; Arsenious acid; White arsenic.

Weisse, porzellanartige oder durchsichtige Stücke oder ein weisses Pulver, welche, in einem Probirrohre vorsichtig erhitzt, ein weisses oder in glasglänzenden Oktaedern oder Tetraedern krystallisirendes Sublimat geben und, auf Kohle erhitzt, sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches verflüchtigen. In 15 Theilen siedendem Wasser löst arsenige Säure sich, wenn auch langsam, auf.

Das Präparat sei vollständig flüchtig und löse sich ohne Rückstand in 10 Theilen warmer Ammoniakflüssigkeit; eine solche Lösung darf durch überschüssige Salzsäure nicht gelb gefärbt werden. — Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt, so müssen 10 ccm dieser Lösung 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,005 g. Grösste Tagesgabe 0,02 g.

Geschichtliches. Schwefelarsen war schon den alten Griechen bekannt; Aristoteles erwähnt es als „Sandaracha“, Dioskorides als „Arsenikon“. Im westlichen Europa scheint Arsenik vor Geber's Zeit (im 9. Jahrh.) nicht bekannt gewesen zu sein. Paracelsus bespricht das Arsenmetall, ohne dessen nähere Eigenschaften zu kennen. Schröder stellte 1649, Lemery 1675 metallisches Arsen aus weissem Arsenik dar, Henkel lehrte es 1725 durch Sublimation bereiten, Brand machte 1732 dessen Eigenschaften bekannter. Weitere Untersuchungen über das Arsenmetall stellten an: Macquer (1746), Monnet (1773), Scheele (1775), Bergmann (1777).

Nomenklatur und Vorkommen. Das in Frage stehende Acidum arsenicosum ist Arsentrioxyd, d. h. eine Verbindung des Elementes Arsen mit Sauerstoff von der Zusammensetzung As_2O_3. Man versteht im wissenschaftlichen Sprachgebrauche unter „Arsen“ stets das Element Arsen = As; unter „Arsenik“ dagegen stets das Arsentrioxyd oder die arsenige Säure = As_2O_3. Benutzt man die Worte „Arsengehalt“ oder „arsenhaltig“, so soll durch diese nur gesagt werden, dass das Element Arsen in irgend einem — nicht näher bezeichneten Zustande — zugegen ist.

Arsenverbindungen sind in der Natur sehr weit verbreitet; Arsenerze werden besonders in Sachsen, Schlesien und Böhmen gefunden. Die wichtigsten derselben sind: Scherbenkobalt[1]), Näpfchenkobalt oder Fliegenstein = gediegenes Arsen = As; Arsenikblüthe (As_2O_3); Realgar (As_2S_2); Auripigment oder Operment (As_2S_3); Arsenikkies oder Misspickel (FeAsS und Fe_2AsS_2), Speisskobalt ($CoAs_2$), Glanzkobalt (CoAsS). Kleinere Mengen von Arsen kommen in zahlreichen Mineralien, z. B. in fast allen Schwefelkiesen vor. Beachtenswerth ist ferner das Vorkommen kleiner Arsenmengen in der Ackerkrume und in gewissen Mineralwässern. Von den letzteren enthalten z. B. Milligramme im Liter: Roncegno 57,68; Vichy. gr. grille 0,95; Cudowa 0,51 Levico 0,69; Wiesbaden 0,114 u. s. w. (s. Pharm. Ztg. 1887, 488).

Darstellung. Die Gewinnung des weissen Arseniks oder der arsenigen Säure erfolgt hüttenmännisch in grossem Maassstabe, und zwar erhält man diese Verbindung entweder als Nebenprodukt bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze in den Blaufarben-

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit dem Element „Cobalt“ = Co.

werken, Zinn- und Silberhütten, oder man verhüttet, wie dies zu Reichenstein in Schlesien geschieht, Arsenerze (z. B. Arsenkies Fe As S) lediglich in der Absicht, weissen Arsenik zu erzeugen.

Die gepochten und gesiebten arsenhaltigen Erze werden in Flammen- oder Reverberiröfen geröstet und die dabei unter dem Zutritt atmosphärischer Luft gebildeten Dämpfe durch Kanäle (Giftkanäle, Giftfänge) in Kammern, welche neben oder über einander in den sogenannten hölzernen oder gemauerten Giftthürmen liegen, geleitet, wo sich die Arsenigsäuredämpfe zu einem Pulver (Giftmehl, Hüttenrauch) verdichten. Dieses Giftmehl ist grau in Folge mechanisch übergerissener Theilchen des Erzes, beigemischten metallischen Arsens und Schwefelarsens. Behufs Entfernung dieser Verunreinigungen wird das Giftmehl raffinirt, d. h. einer Sublimation unterworfen und zugleich in die glasige oder amorphe Modifikation verwandelt. Man beschickt mehrere neben einander in Feuerräume eingesetzte eiserne Kessel mit dem Giftmehl, setzt auf jeden Kessel (*k*) breite eiserne Ringe, Trommeln genannt (*abc*), auf diesen Kesselaufsatz die eiserne Haube oder den Helm (*d*), welche Haube vermittels Röhren (*e*) verlängert mit der Giftkammer (*f*), wo sich der Arsenigsäuredampf verdichtet und als Sublimat ansammelt, communicirt. Die eisernen Kessel werden erhitzt und die Hitze zuletzt so gesteigert, dass die in den Kammern zu Pulver condensirte Arsenigsäure zu einem farblosen oder gelblichen Glase (Arsenikglas) zusammensintert oder schmilzt. Dieses Arsenikglas wird an der Luft liegend allmählich porzellanartig weiss und als weisser Arsenik in den Handel gebracht.

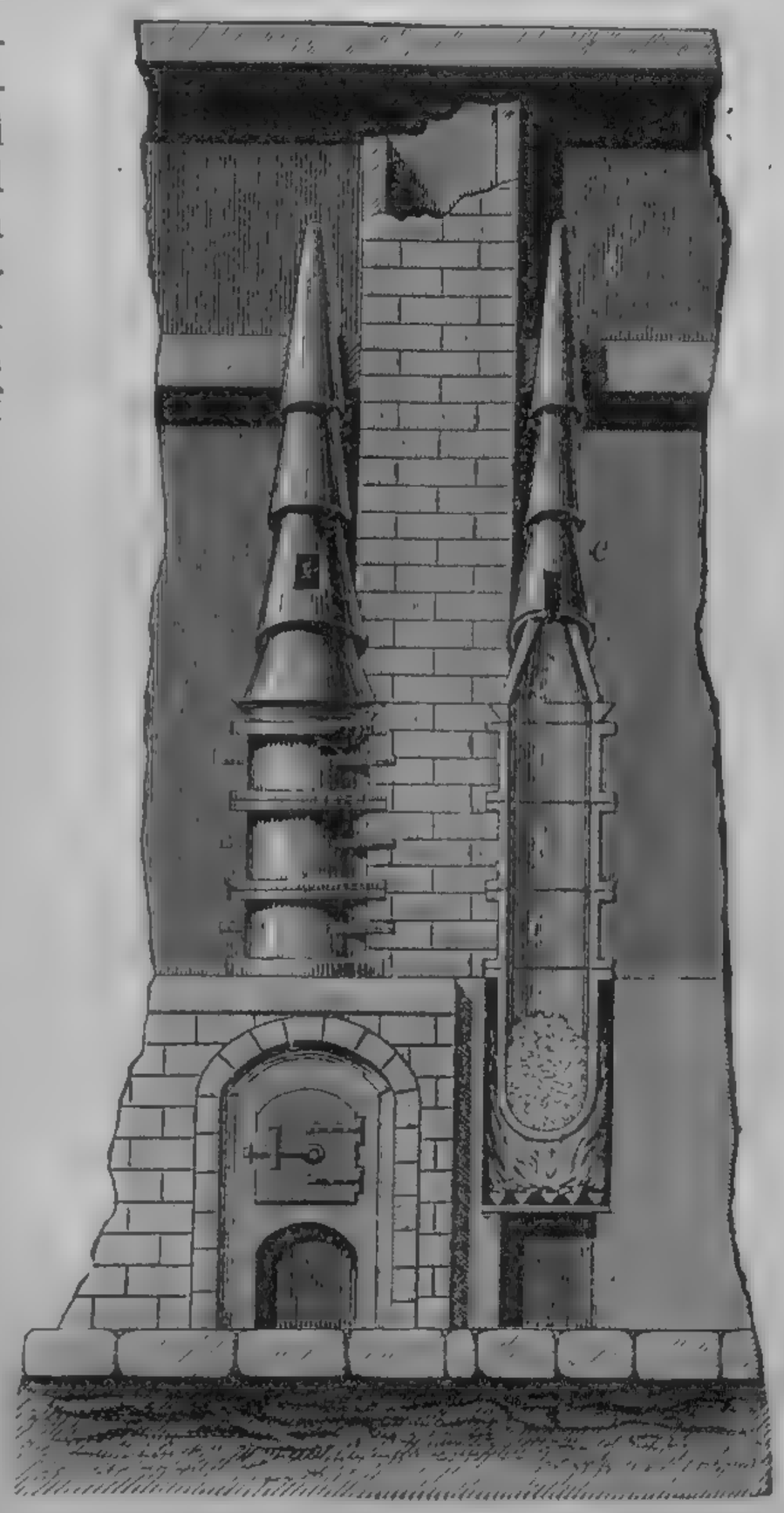


Fig. 9. Vorrichtung z. Sublimation des Arseniks.

Eigenschaften. Die arsenige Säure (Arsenigsäureanhydrid, weisser Arsenik) kommt entweder in Pulverform (Giftmehl) oder in Stücken (Arsenicum album totum) in den Handel. Zur pharmazeutischen Verwendung ist die gepulverte Sorte (das Giftmehl) nicht zu empfehlen, weil sie sehr häufig mit Gyps, Schwerspath und ähnlichen weissen Pulvern gefälscht ist. Die zum pharmazeutischen Gebrauche zu verwendende Sorte ist der weisse „Arsenik in Stücken“. Derselbe bildet dichte, spez. schwere, geruchlose, auf der Aussenseite meist porzellanartig weisse Stücke, welche auf dem muschligen Bruche mehr oder weniger durchscheinend glasartig erscheinen, wobei die glasartige Masse häufig auch mit porzellanartigen Schichten durchsetzt ist, so dass die Bruchfläche ein achatähnliches Aussehen bietet. Die durchsichtig glasartigen Schichten bestehen aus amorphem Arsentrioxyd, die porzellanartigen aus krystallinischem Arsentrioxyd. Die amorphe (glasartige) Modifikation bleibt bei Abschluss von Luft und Feuchtigkeit, ebenso bei Aufbewahrung unter Wasser oder Alkohol unverändert, verwandelt sich jedoch an der Luft freiwillig und ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung in die krystallinische (porzellanartige). Die krystallinische (porzellanartige) Modifikation geht in die amorphe (glasige) über durch längeres Kochen mit Wasser oder mit Salzlösungen, deren Siedepunkt über 100° C. liegt.

In Wasser ist das Arsentrioxyd nicht unbeträchtlich löslich; doch verhalten sich die verschiedenen Modifikationen hierbei verschieden. Schwer löslich ist es in Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether und in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Salzsäure, sehr leicht löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lackmuspapier nicht sauer und schmeckt auch nicht sauer, sondern vielmehr süsslich-metallisch. Aus der heiss gesättigten

Lösung scheidet es sich in regulären durchsichtigen Oktaedern aus, in der nämlichen Form aus der salzsauren Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich gegen 200° als weisser Dampf, der sich zu einem weissen Pulver verdichtet. Dasselbe besteht aus Oktaedern und Tetraedern.

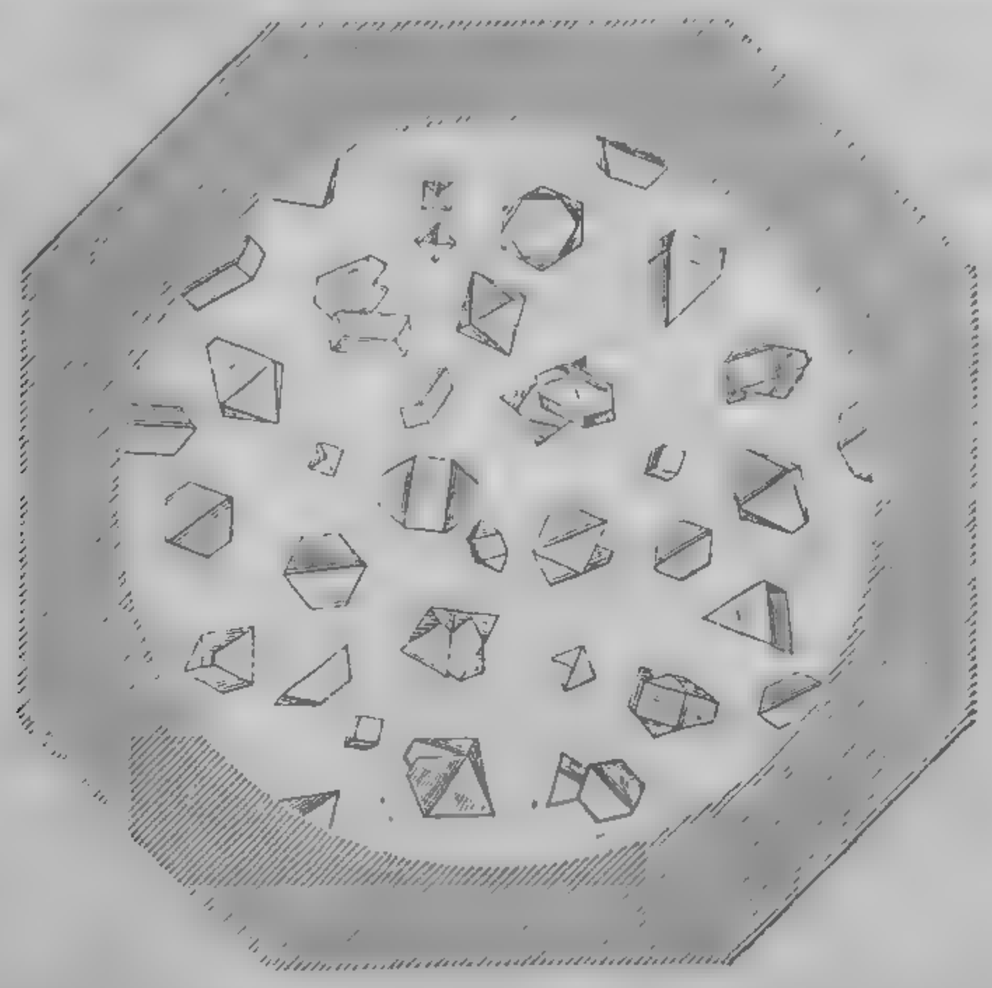


Fig. 10. Tetraeder und Oktaeder von Arsenigsäure-Anhydrid (sublim.) bei 200fach. Vergrösserung.

Die Unterschiede, welche zwischen der amorphen und krystallinischen Modifikation existiren, sind lediglich physikalische und zwar folgende:

a) **Amorphes Arsentrioxyd.** (glasig.) Spez. Gewicht = 3,7385. Löslich in 25 Th. kalten oder 9 Th. siedenden Wassers, oder 94 Th. absoluten Alkohols.

b) **Krystallinisches Arsentrioxyd** (porzellanartig). Spez. Gewicht = 3,699. Löslich in 80 Th. kalten Wassers oder in 400 Th. absoluten Alkohols.

c) **Regulär krystallisirtes Arsentrioxyd.** Spez. Gew. = 3,689 sind die aus Wasser oder Salzsäure anschiessenden, gut ausgebildeten Krystalle.

Arsentrioxyd und sein Dampf ist weiss und geruchlos. Treffen beide aber mit glühender Kohle zusammen, so erfolgt Reduktion zu metallischem Arsen: $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$. Das letztere ist metallisch glänzend und verflüchtigt sich beim Erhitzen. Der Dampf ist citronengelb und riecht noch in sehr starker Verdünnung knoblauchartig. Das Auftreten dieses Dampfes ist eine der wichtigsten Kriterien für die Erkennung des Arsens, doch hüte man sich, von diesem giftigen Dampfe erhebliche Menge einzuathmen. Das Auftreten des knoblauchartigen Geruches wird der Bildung von Arsensuboxyd (As O ?) zugeschrieben, nach anderen soll dem Arsendampf selbst der Knoblauchgeruch zukommen.

Chemie. Das Arsentrioxyd As_2O_3 besitzt als Oxyd eines Metalloides saure Eigenschaften, ist als ein Säureanhydrid anzusehen und daher wissenschaftlich auch als „Arsenigsäureanhydrid“ zu bezeichnen. Das diesem Anhydrid entsprechende Säurehydrat, die hypothetische arsenige Säure AsO_3H_3, ist nicht bekannt, wahrscheinlich aber in der wässrigen Auflösung des Arsentrioxydes enthalten. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man immer nur das Anhydrid, wahrscheinlich, weil das Hydrat sich unter Wasserabspaltung

$$2\,AsO_3H_3 = 3\,H_2O + As_2O_3$$

zerlegt.

Die Salze der arsenigen Säure heissen Arsenite und leiten sich meist von der „metaarsenigen Säure“ AsO_2H ab, wie z. B. das Kaliumsalz AsO_2K, einige wie z. B. das Silbersalz AsO_3Ag_3 auch von der orthoarsenigen Säure AsO_3H_3.

Prüfung. 1. Man erhitzt ein stecknadelkopfgrosses Körnchen mittels der Löthrohrflamme auf einem Stück Holzkohle. Es muss der bekannte knoblauchartige Geruch auftreten, wobei man nicht länger als nöthig erhitzt und sich

hütet, die giftigen Dämpfe einzuathmen. Bezweckt lediglich den Nachweis, dass überhaupt Arsen vorhanden ist, giebt aber über die Reinheit keinerlei Aufschluss. 2. In 15 Th. siedenden Wassers löst sich arsenige Säure, wenn auch langsam auf; auch diese Angabe ist eine rein beschreibende. Man bringe 0,5 gr des gepulverten Arsentrioxydes in ein Reagensglas, füge 7,5 ccm Wasser hinzu, mache mittels des Schreibdiamanten eine das Niveau angebende Marke und setze die Vorrichtung in ein anzuheizendes Wasserbad ein. Auch bei ganz reinem Arsenik kann der Auflösungsvorgang 2, selbst 3 Tage in Anspruch nehmen; das während des Erhitzens verdampfende Wasser ist zu ersetzen. — 3. Das Präparat sei völlig flüchtig; man bringe 0,1 bis 0,2 gr in ein Glührörchen und erhitze dieses über einem kleinen Flämmchen. Das sublimirende Arsenik setzt sich an den kälteren Theilen des Glases in Form der abgebildeten Krystalle (Fig. 10) ab. Man betrachte diese mit einer Lupe und sehe zu, ob ein nichtflüchtiger Rückstand hinterblieben ist, der aus Gyps, Schwerspath, Talk u. s. w. bestehen könnte. — 4. Man löse 0,5 gr Arsenik in 5 gr Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen auf; die Lösung muss annähernd klar sein. Trübung oder Niederschlag könnten herrühren von Antimonoxyd, Gyps, Kreide, Schwerspath, Talk. Diese Lösung versetze man nach dem Erkalten mit 10 ccm verdünnter Salzsäure. Eine hierbei entstehende gelbliche Färbung oder Trübung würde Schwefelarsen, eine nicht seltene Verunreinigung des Arseniks, anzeigen. Es ist zweckmässig, die salzsaure Flüssigkeit sogleich und auch noch nach Verlauf einiger Stunden auf die Gelbfärbung hin zu beobachten. 5. Gehaltsbestimmung. Man übergiesse 0,5 gr arsenige Säure und 3 gr Kaliumbicarbonat mit 20 ccm siedendem Wasser, unterstütze die Auflösung event. durch Erwärmen im Wasserbade, und fülle nach dem Erkalten bis auf 100 ccm auf. Von dieser Lösung pipettirt man 10 ccm in ein anderes Kölbchen ab und lässt 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zufliessen, worauf Entfärbung erfolgen soll. Die Umsetzung der arsenigen Säure mit Jod in alkalischer Lösung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{(198)}{As_2O_3} + 2\,H_2O + 4\,J = 4\,HJ + \underset{(508)}{As_2O_5}$$

Da 1 ccm Jodlösung = 0,0127 gr Jod enthält, so werden dieser Jodmenge (508 : 198 = 0,0127 : x; x = 0,00495) grade 0,00495 gr, daher den verbrauchten 10 ccm Jodlösung = 0,0495 gr arsenige Säure entsprechen. Da 0,05 gr des Präparates (der $^1/_{10}$ Theil von 0,5 gr) in Arbeit genommen waren, so ergiebt sich daraus, dass der Gehalt an As_2O_3 in der arsenigen Säure mindestens 99 % betragen soll.

Dispensation des Arseniks. Arsenigsäureanhydrid wird in Auflösung, in Pulvern und in Pillen dispensirt. Die Auflösung wird am sichersten und leichtesten in einem Reagircylinder unter Erwärmen bewerkstelligt. Die Auflösung in einem porzellanenen Mörser ist unpraktisch, weil der gepulverte Arsenik sich sehr schwer mit Wasser benetzt. Zu Pulvermischungen ist der Arsenik in dem Arsenikmörser zuvor möglichst fein zu zerreiben, dann mit einer geringen Menge des Vehikels (z. B. etwas hartem Zucker) nochmals innig zu verreiben, worauf endlich der Rest des Vehikels zuzumischen ist. Zu Pillenmassen ist die Zerreibung zu feinem Pulver in gleicher Weise auszuführen. Bevor man zur Anfertigung des Receptes schreitet, hat man die Höchstgaben nachzusehen, ob im vorliegenden Falle dem Gesetze genügt ist und beim Ueberschreiten der stärksten Gabe das Ausrufungszeichen vorhanden ist. An Kinder oder Unmündige, welche als Boten des Patienten dienen, darf die arsenikhaltige Arznei nicht abgegeben werden. Die Abgabe des reinen weissen Arseniks im Handverkauf ist nur dann gestattet, wenn der Giftschein eine technische Verwendung angiebt. Reïteraturen arsenikhaltiger Arzneien ohne besondere Anordnung des Arztes sind untersagt. Als Gift für Ungeziefer wird Arsenikpulver mit Ultramarin, Zinnober oder Kohlepulver oder Chlorophyll vermischt — natürlich ebenfalls nur gegen Giftschein — abgegeben.

Aufbewahrung. Die arsenige Säure (Arsenigsäureanhydrid) gehört zu den direkten Giften und ist desshalb nach der gesetzlichen Vorschrift in einem abgesonderten verschlossenen Raume oder einem verschlossenen Schranke mit der Aufschrift „Arsenicalia“ aufzubewahren. Den Schlüssel zu diesem Behältniss hat der Vorstand der Apotheke in Verwahrung. In demselben Raume sollen sich ein Porzellanmörser, Horn- oder Porzellanlöffel und eine Handwaage befinden, sämmtlich mit „Arsenik“ und drei Kreuzen signirt, welche Geräthschaften ausschliesslich bei der Darstellung von Arsenikmischungen und zum Abwägen des Giftes Anwendung finden.

Das Arzneibuch lässt die arsenige Säure vorräthig halten entweder in Stücken oder in Pulverform. Zweckmässig wird der Apotheker indessen wie früher Arsenik in Stücken beziehen und diesen oder ein aus demselben bereitetes Pulver vorräthig halten. Die nothwendige Folge dieser Zulassung war die Gehaltsbestimmung der arsenigen Säure durch Titration.

Weisser Arsenik, welcher etwa für technische Zwecke z. B. zum Ausstopfen oder zum Vergiften von Thieren vorräthig gehalten werden sollte, ist ebenfalls in dem Giftschrank in der Abtheilung „Arsenicalia“ aufzubewahren, doch sei das Gefäss deutlich „Arsenicum album venale pulveratum“ signirt.

Das **Pulvern** des weissen Arseniks geschehe stets unter Beobachtung äusserster Vorsicht. Kleine Mengen, wie sie zum Recepturgebrauch nöthig sind, pulvert man einfach im Porzellanmörser. Doch soll dies niemals auf dem Receptirtische geschehen. Man breite auf einem Tische im Laboratorium einen grossen Bogen dunklen Papieres aus und stelle auf diesen den Mörser und alle übrigen Utensilien. Nach erfolgter Pulverung räume man sofort alles weg, verbrenne den Papierbogen, lasse den Tisch mit Sodalauge abwaschen und versäume nicht, sich sofort die Hände zu waschen und den Mund auszuspülen.

Grössere Mengen von Arsenik zu pulvern, vermeide der Apotheker im Allgemeinen. Es ist viel rathsamer, für technische Zwecke direkt Arsenpulver zu kaufen und dessen Reinheit analytisch zu controliren.

Die **Anwendung** des Arseniks als Arzneimittel ist gegenwärtig nur noch eine seltene. Bei innerer Medikation wird meist die Fowler'sche (sprich Fauler'sche) Lösung verordnet. Aeusserlich dient Arsenik als Aetzmittel bei Krebs, Lupus, phagedänischen Geschwüren und wird mit Morphium und Kreosot combinirt zur Zerstörung der Zahnpulpa (Nervtödten) angewendet. In Folge von Resorption können auch bei äusserlicher Anwendung Intoxikationen eintreten. Innerlich giebt man Arsenik zur Belebung des Stoffwechsels bei verschiedenen Hautkrankheiten, namentlich Psoriasis, ferner gegen schwere intermittirende Fieber, gegen welche Chinin erfolglos war. Die grösste Einzelgabe ist = 0,005 gr, die grösste Tagesgabe 0,02 gr. Darüber hinausgehende Gaben werden zwar als „periculosa“ angesehen, doch können nach eingetretener Gewöhnung unter Umständen noch sehr viel höhere Gaben ohne Schaden vertragen werden.

Bei Thieren wird noch viel Arsenik angewendet. Aeusserlich in Form von Salben gegen sehr verschiedene Schäden, in Abkochungen zum Vertreiben des Ungeziefers bei den Hausthieren; doch ist diese Anwendung recht gefährlich und von einigen Regierungen untersagt. Innerlich giebt man es namentlich Pferden (zu 0,1—0,2 gr täglich), welche dadurch wohlaussehend und glattfellig werden. — Die Verwendung als Gift gegen Ratten und Mäuse hat seit Einführung des Phosphors zu gleichem Zwecke wesentlich abgenommen.

Technisch findet der Arsenik Verwendung zur Fabrikation der Arsensäure, des Schweinfurtergrüns, in der Glasfabrikation zur Entfärbung der Glasflüsse, hier und da noch zum Ausstopfen von Thierbälgen, in der Hutmacherei beim Schwarzfärben der Hüte. Eine Lösung von Arsenik in Glycerin dient als Mordant (Beize) in der Kattundruckerei. Eine Lösung in Salzsäure zum Graubeizen von Messing (bei Mikroskopen etc.).

Als Gegengift bei Arsenvergiftungen wirkt, so lange das Gift noch nicht resorbirt ist, frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, wie es in dem Antidotum Arsenici (Fuchsii) enthalten ist, am sichersten. Früher benutzte man das Ferrum hydricum in Aqua, ferner Kalkwasser und gebrannte Magnesia. Alle diese Basen wirken dadurch antidotisch, dass sie mit arseniger Säure unlösliche Salze (Arsenite) bilden, welche später durch die Magenpumpe, oder Brech- oder Abführmittel aus dem Organismus entfernt werden.

Acidum benzoïcum.

Benzoësäure; Acidum benzoïcum sublimatum; Flores Benzoës; Acide benzoique; Acide de benjoin; Fleurs de benjoin; Benzoic acid; Flowers of benzoïn.

Durch Sublimation aus Benzoë gewonnene weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem, jedoch weder ausgesprochen brandigem, noch harnartigem Geruche; in etwa 370 Theilen kaltem Wasser, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Aether und Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Zu siedendem Wasser im Ueberschusse gefügt, schmilzt der ungelöst bleibende Theil zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Im Probirrohre erhitzt, schmilzt Benzoësäure zuerst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt dann vollständig oder mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes.

50 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Lösung, mit 1 ccm Normal-Kalilauge vermischt, geben auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung einen schmutzig rothen, auf Zutropfen von Bleiessig einen gelben Niederschlag. — 1 Theil Benzoësäure, in einem lose verschlossenen Probirrohre mit 1 Theile Kaliumpermanganat und 10 Theilen Wasser einige Zeit gelinde erwärmt, darf nach dem Erkalten beim Oeffnen des Rohres einen Geruch nach Bittermandelöl nicht zeigen. — 0,1 g Benzoësäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben; wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure wieder ausgeschieden, und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen. — 0,2 g Benzoësäure, mit 0,3 g Calciumcarbonat gemischt und nach Zusatz von etwas Wasser eingetrocknet und geglüht, müssen einen Rückstand hinterlassen, der in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden darf.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Blaise de Vigenèer (1608) stellte zuerst die Benzoësäure durch Sublimation aus der Benzoë dar und nannte sie Benzoëblumen. Ehrenfried Hagedorn, Arzt zu Görlitz, stellte 1671 durch Mischen von Benzoëtinktur und Wasser die Jungfernmilch (Magisterium Benzoës) her und fand in dem abkolirten Wasser in Folge allmählicher Verdunstung des Wassers Benzoësäurekrystalle abgeschieden vor, welche er den Flores Benzoës ähnlich erkannte. Diese Krystalle hielt man zu damaliger Zeit für ein Salz. Erst 100 Jahre später erkannte Lichtenberg dieses Salz als eine eigenthümliche Pflanzensäure. Scheele gab 1775 ein Verfahren der Darstellung der Benzoësäure auf nassem Wege an, indem er Benzoë mit Kalkwasser auszog und das Calciumbenzoat mittels Salzsäure zersetzte. Göttling wandte 1781 in Stelle des Kalkes Natriumcarbonat an. In neuerer Zeit erzeugte man die Benzoësäure aus Hippursäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure, Phtalsäure etc. auf chemischem Wege.

Vorkommen. Das Benzoëharz enthält die Benzoësäure in grösster Menge und zwar zu 10—19 Proc. Sie kommt in geringerer Menge vor im Perubalsam, Tolubalsam, Drachenblut, Storax, im Harz der *Xanthorrhoea hastilis* und mehreren anderen Harzen, im Castoreum und in gefaultem Harn. Aus der Hippursäure entsteht sie durch Fäulniss. Sie findet sich in grösserer Menge in den Preisselbeeren, häufig in starken Spuren im Zimmtöl, Bergamottöl, Majoranöl, im Sternanis, in der Vanille, in der Kalmuswurzel, in der Alant- und Bibernellwurzel, im Samen von *Evonymus Europaeus* L. (die Früchte des Pfaffenhütchen wurden früher gegen Krätze und Kopfgrind gebraucht), in *Anthoxanthum odoratum* L. (welches auch Cumarin enthält), in *Asperula odorata* L. (Waldmeister gilt als Mittel gegen Herzklopfen). Ueberhaupt ist die Benzoësäure im Pflanzenreiche viel weiter verbreitet als sonst angenommen zu werden pflegt, z. B. in den meisten Wiesengräsern enthalten. Aus Bittermandelöl, Benzaldehyd, Zimmtsäure, Naphthalin, Cumol, Styrol, Proteïnstoffen etc. entsteht die Benzoësäure durch Oxydation.

Handelssorten. Die im Handel vorkommenden Sorten von Benzoësäure kann man auf folgende Grundtypen zurückführen.

1. Benzoësäure aus Benzoëharz und zwar a) auf trocknem Wege (durch Sublimation); b) auf nassem Wege (durch Ausziehen mit Alkalien) dargestellt.

2. Benzoësäure aus Harn. Je nachdem Rinder- oder Pferdeharn zur Darstellung benutzt wurde, unterschied man früher „Taurinharnbenzoësäure“ und „Equinharnbenzoësäure“.

3. Synthetische oder künstliche Benzoësäure. Mit diesem Namen umfasst man alle aus Benzolderivaten wie Toluol, Naphthalin u. s. w. durch energische chemische Prozesse künstlich hergestellte Sorten.

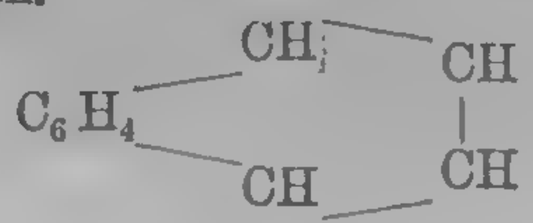
Bezüglich der chemischen Reinheit dieser verschiedenen Sorten ist Folgendes zu beachten. Die reinste Benzoësäure ist unzweifelhaft die auf chemischem Wege dargestellte künstliche oder synthetische. Ihr sehr nahe steht die aus Urin gewonnene. Das Präparat des Arzneibuches ist jedoch keine reine Benzoësäure, sondern vielmehr eine solche, welche mit erheblichen Mengen riechender Destillationsprodukte des Benzoëharzes beladen ist.

Künstliche Benzoësäure lässt sich durch geeignete Behandlung zahlreicher Benzolabkömmlinge gewinnen. Von Verfahren, welche vorgeschlagen, bez. im Gebrauche sind, seien folgende aufgeführt: 1. Benzoësäure aus Benzylchlorid (nach Lunge und Petri). Toluol wird durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid verwandelt

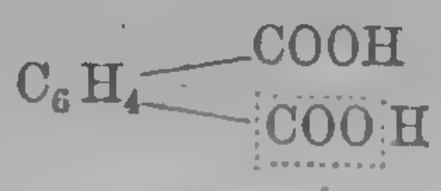
$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 . CH_3} + Cl_2 = HCl + \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 . CH_2Cl}$$

und dieses darauf durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt. Soll sich in der Praxis nicht bewährt haben.

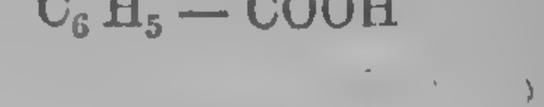
2. Benzoësäure aus Naphthalin. Das bekanntlich sehr wohlfeile Naphthalin wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeführt. Man stellt das Calciumsalz der Phtalsäure dar und erhitzt dasselbe mit dem gleichen Molekulargewicht von Calciumhydroxyd auf 330—350°, wobei ‚Calciumbenzoat und Calciumcarbonat entstehen.



Naphthalin



Phtalsäure



Benzoesäure.

3. Aus Benzotrichlorid. In siedendes und belichtetes Toluol wird Chlor eingeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Es hat sich nun Benzotrichlorid $C_6H_5 . CH_3 + 3\,Cl_2 = 3\,HCl + C_6H_5 . CCl_3$ gebildet. Das letztere wird alsdann durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Benzoësäure übergeführt.

$$C_6H_5 . CCl_3 + 2\,H_2O = 3\,HCl + C_6H_5 . CO_2H.$$

Nach diesem Verfahren wird zur Zeit die Hauptmenge der künstlichen Benzoësäure erzeugt. Zu beachten ist, dass nur durch die Chlorirung des Toluols bei Siedehitze und unter Belichtung das Chlor in die Seitenkette[1]) eintritt. Aber auch bei Beobachtung dieser Bedingungen werden neben viel Benzotrichlorid stets kleine Mengen ge-

---

[1]) In der Kälte, bei Anwesenheit von Jod und im Dunklen tritt das Chlor in den Benzolkern unter Bildung gechlorter Toluole, z. B. $C_6H_4Cl . CH_3$.

chlorter Benzotrichloride entstehen, z. B. $C_6H_4.Cl.CCl_3$, welche dann gechlorte Benzoësäuren liefern. Daher ist die nach dieser Methode erhaltene Benzoësäure stets chlorhaltig, d. h. sie enthält gechlorte Benzoësäuren. Die Preislisten führen dieses Präparat als „Acidum benzoïcum e Toluolo“ auf.

Benzoësäure aus Harn. Im Harn der Rinder und Pferde kommt ein Abkömmling der Benzoësäure in nicht unbeträchtlicher Menge vor: die Benzoylamidoessigsäure oder das Benzoylglycocoll, auch „Hippursäure“ genannt, von der Zusammensetzung $CH_2NH(C_6H_5CO).COOH$. Bei energischer Behandlung mit Säuren oder mit Alkalien spaltet sich die Hippursäure unter Aufnahme von Wasser in Amidoessigsäure (d. i. Glycocoll) und in Benzoësäure

$$CH_2NH.(C_6H_5CO)COOH + H_2O = CH_2NH_2.COOH. + C_6H_5COOH.$$

Zur Gewinnung der Benzoësäure aus Harn wird Harn von Pferden oder Rindern gesammelt, falls er sauer reagirt mit Natriumcarbonat neutralisirt und nun auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Man stellt einen Tag bei Seite, filtrirt, säuert, um die Hippursäure in Freiheit zu setzen, mit Salzsäure an, erwärmt nochmals und setzt dann die Mischung 1—2 Tage lang an einen kühlen Ort. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus Hippursäure. Man sammelt und wäscht sie; schliesslich werden sie noch feucht mit conc. Salzsäure erwärmt, und die Lösung nach 15 Minuten langem Kochen bei Seite gestellt. Die sich jetzt ausscheidenden Krystalle von Benzoësäure sind noch gefärbt, können aber gereinigt werden a) durch Behandeln mit Thierkohle, b) durch Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure, c) durch Ueberführen in das Kalksalz und Abscheiden aus diesem durch Salzsäure, d) durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Der so gewonnenen Benzoësäure haftet in der Regel ein urinöser Geruch an, auch enthält sie noch Stickstoffverbindungen und entwickelt beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge Ammoniak. Zu medicinischem Gebrauche darf Benzoësäure aus Harn nicht benutzt werden; die Preislisten führen dieses Präparat als Acidum benzoïcum ex urina auf.

Benzoësäure aus Harz. A. Auf nassem Wege bereitete. Da die Benzoësäure in dem Benzoëharz fertig gebildet und zwar zum grössten Theil in freiem Zustande in demselben enthalten ist, so kann man sie aus dem Harz leicht gewinnen, z. B. indem man durch Einwirkung von Alkalien die Benzoësäure in ein leicht lösliches Salz verwandelt und sie aus dieser Lösung durch stärkere Säuren abscheidet:

Man löscht 1 Th. Aetzkalk und rührt soviel Wasser hinzu, dass ein dünner Brei entsteht; dann siebt man 4 Th. von Zimmtsäure freies, gepulvertes Benzoëharz hinein und lässt diese Mischung unter öfterem Umrühren zunächst einige Tage hindurch an einem warmen Orte stehen. Hierauf fügt man 50 Th. lauwarmes Wasser unter gutem Durcharbeiten hinzu und kocht die Mischung, bis etwa $^1/_3$ des Wassers verdampft ist. Hierauf giesst man die wässrige Flüssigkeit noch heiss durch einen Spitzbeutel, kocht den Rückstand nochmals mit 25 Th. Wasser aus, und giesst wieder heiss durch den Spitzbeutel. Dieses Auskochen wird nochmals mit 25 Th. Wasser wiederholt. Man lässt die kolirten Flüssigkeiten etwas absetzen, dampft sie auf etwa 40 Th. ein und filtrirt nach völligem Erkalten. Zu dem vollständig erkalteten Filtrat setzt man allmählich Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis sich keine Benzoësäure mehr abscheidet. Nach 1tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Die Anwendung von Natriumcarbonat an Stelle von Kalkmilch ist nicht zu empfehlen.

Die nach diesem Verfahren gewonnene Benzoësäure ist nicht offizinell. Die Preislisten führen sie als „*Acidum benzoicum e resina praecipitatum*“ auf. Gegenüber der Sublimation bietet das Ausziehen der Säure auf nassem Wege allerdings den Vortheil, dass die Ausbeute an Benzoësäure eine bessere ist. Aber das Präparat besitzt nicht das Aroma der sublimirten Benzoësäure. Will man Harzrückstände, welche bei der Sublimation von Benzoëharz zurückblieben, zur Gewinnung von Benzoësäure auf nassem Wege verwerthen, so nimmt man auf 1 Th. Aetzkalk 5—6 Th. Harzrückstände. Die auf nassem Wege hergestellte Benzoësäure hinterlässt beim Verbrennen immer etwas Asche!

B. Durch Sublimation bereitete. Dieses Präparat ist das vom Arzneibuch aufgenommene.

Es ist nothwendig, das Präparat des Arzneibuchs aus einem Benzoëharz darzustellen, welches frei von Zimmtsäure ist. Ehe man zur Sublimation schreitet, muss man sich also vergewissern, dass das zu verarbeitende Benzoëharz auch wirklich zimmtsäurefrei ist. Zu diesem Zwecke digerirt man 5 gr eines guten Durchschnittsmusters des gepulverten Benzoëharzes mit einer heissen Lösung von 1,3 gr kryst. Natriumcarbonat in 15 gr Wasser eine Stunde lang, filtrirt nach dem Erkalten und fällt aus dem Filtrat die Benzoësäure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Die ausgewaschenen Krystalle werden alsdann in einem Probirrohre mit conc. Kaliumpermanganatlösung übergossen und das lose verschlossene Rohr in ein erwärmtes Wasserbad eingesetzt. Es darf der Geruch nach Bittermandelöl nicht auftreten. S. unter Prüfung.

Penang- oder Sumatra-Benzoë ist stets zimmtsäurehaltig, Siam-Benzoë in der Regel zimmtsäurefrei. Gewinnung einer probehaltigen Benzoësäure (nach dem Arzneibuch) aus zimmtsäurehaltigem Benzoëharz ist unmöglich. Durch fraktionirte Sublimation gelingt es nicht, die leichter flüchtige Benzoësäure von der schwerer flüchtigen Zimmtsäure abzuscheiden, und durch Reinigungsverfahren auf nassem Wege (Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat) kann man wohl die Zimmtsäure entfernen, bez. in Benzoësäure umwandeln, aber das Präparat ist dann eben nicht dasjenige des Arzneibuches.

Man wähle ein wohlfeiles Siambenzoëharz (*in sortis, in massis*) nicht die theure Mandelbenzoë zur Darstellung von Benzoësäure. Durch Sublimation erhält man bei mässigen Temperaturen nur etwa $^2/_3$ der vorhandenen Benzoësäure. Wollte man, um grössere Ausbeute zu erzielen, die Sublimationstemperatur steigern, so würde man unangenehm riechende Präparate erhalten. Zweckmässig ist es unbedingt, die zu verarbeitende Benzoë zu pulvern, die Rinden- und Holzstücke auszulesen und das Pulver vor der Sublimation auszutrocknen. Um die Ausbeute zu steigern, kann man die Sublimation nach 3—4stündiger Dauer unterbrechen. Der Harzrückstand wird alsdann mit (kalkfreiem! weil sonst Benzol entsteht) Sand gemischt und nochmals der Sublimation unterworfen. Um recht gut ausgebildete Krystalle von Benzoësäure zu erzielen, ist es nothwendig, die Abkühlung der Benzoësäuredämpfe nicht zu plötzlich, sondern langsam und gleichmässig erfolgen zu lassen. Es ist daher die Sublimation nicht in einem kalten und zugigen Raume vorzunehmen und die Sublimirtemperatur recht sorgsam zu beobachten.

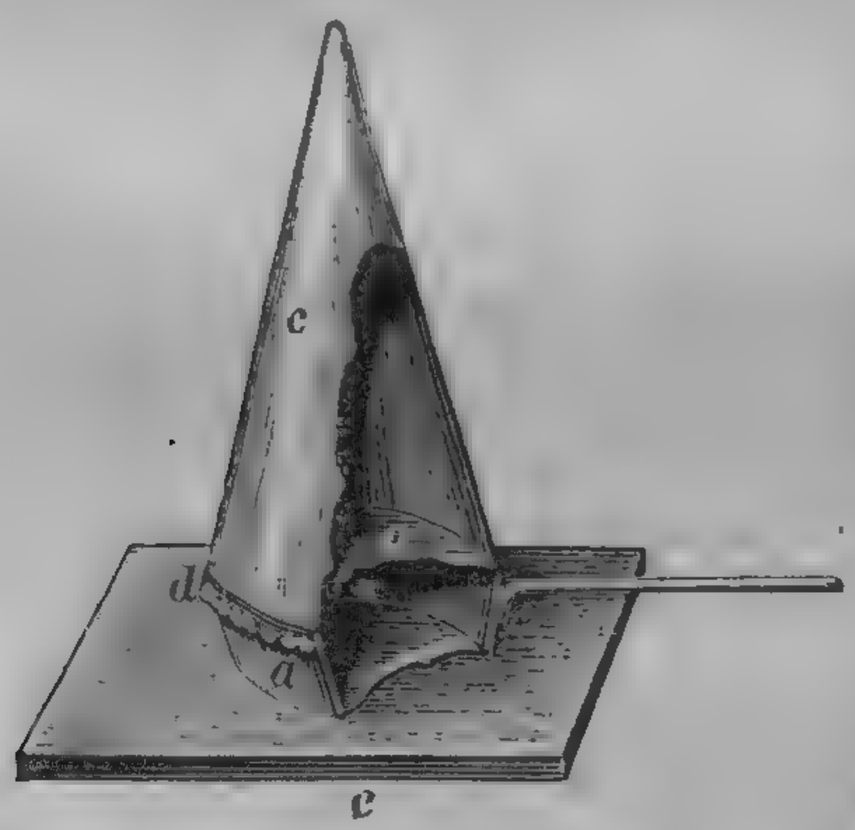


Fig. 11. Kleiner Apparat z. Benzoësäuresublimation.

Darstellung. Um kleinere Mengen der offizinellen Benzoësäure, etwa zur Belehrung der Zöglinge, darzustellen, bringt man in einen 4—5 cm hohen und etwa 20 cm weiten Tiegel (*a*) aus Gusseisen oder Schwarzblech grobgepulvertes und getrocknetes Benzoëharz in etwa 2—3 cm hoher Schicht, bedeckt den Tiegel mit einer Scheibe (*o*) lockeren Filtrirpapieres, welche mit vielen Nadelstichen durchbohrt und an den Rand des Tiegels mit Stärkekleister festgeklebt ist. Ueber die Papierscheibe setzt man einen aus starkem Papier geklebten Hut (*c*) in Dütenform, welcher (bei *d*) durch Bindfaden befestigt ist. Diese Vorrichtung setzt man auf ein geheiztes Sandbad, z. B. auf eine mit nicht zu dicker Schicht Sand bedeckte heisse Heerdplatte. Um den Tiegel herum schichtet man den Sand etwas in die Höhe, auch kann man zweckmässig in die Sandschicht ein Thermometer einsetzen. Man leitet die Erwärmung der Sandschicht so, dass ihre Temperatur zwischen 160—180° bleibt. Steigt die Temperatur erheblich über 180° hinaus, so fällt die Benzoësäure sehr stark gefärbt und brenzlich riechend aus. Nach 5—6 Stunden ist die Sublimation beendet: man nimmt alsdann den Apparat vorsichtig auseinander und sammelt die in dem Papierhute befindlichen Benzoësäurekrystalle. Die über dem

Tiegel angebrachte Scheibe von durchlöchertem Papier hat den Zweck, das Zurückfallen von Benzoësäurekrystallen in den Tiegel zu vermeiden; andrerseits aber zeigt sie den Nachtheil, dass erhebliche Menge Benzoësäure in Dampfform oder in geschmolzenem Zustande in diese Scheibe hineinziehen, wodurch die Ausbeute natürlich verringert wird.

Gleichfalls für Darstellung im kleineren Massstabe empfiehlt Starting (Arch. Pharm. 1889. 410) nachstehende Anordnung: Ein Kasten von $2^3/_4$ Fuss Länge, 1 Fuss Breite und 1 Fuss Tiefe wird, wenn die Innenflächen nicht glatt gehobelt sind, mit weissem Glanzpapier ausgeklebt, Deckel und Fugen werden von aussen zugeklebt. In die Längsseite des Kastens schneidet man ein dem Sublimirgefäss genau entsprechendes, rundes Loch ein. Als Sublimirgefäss dient ein halbkugelförmiges Gefäss aus getriebenem Schwarzblech. Man beschickt dasselbe mit etwa 50 gr gepulvertem und vorher getrocknetem Benzoëharz und dreht es nun etwa $^1/_2$ Zoll tief in den Kasten ein. 2—3 Zoll über dem Sublimirgefäss ist ein auf Leisten ruhender Rahmen mit durchlöchertem Filtrirpapier angebracht, um das Zurückfallen der Benzoësäure zu verhindern. Das Sublimirgefäss wird nun mittels einer kleinen Spiritusflamme, zweckmässiger noch in einem auf 160—180° zu haltenden Sandbade erwärmt. Nach 5—6 Stunden lässt

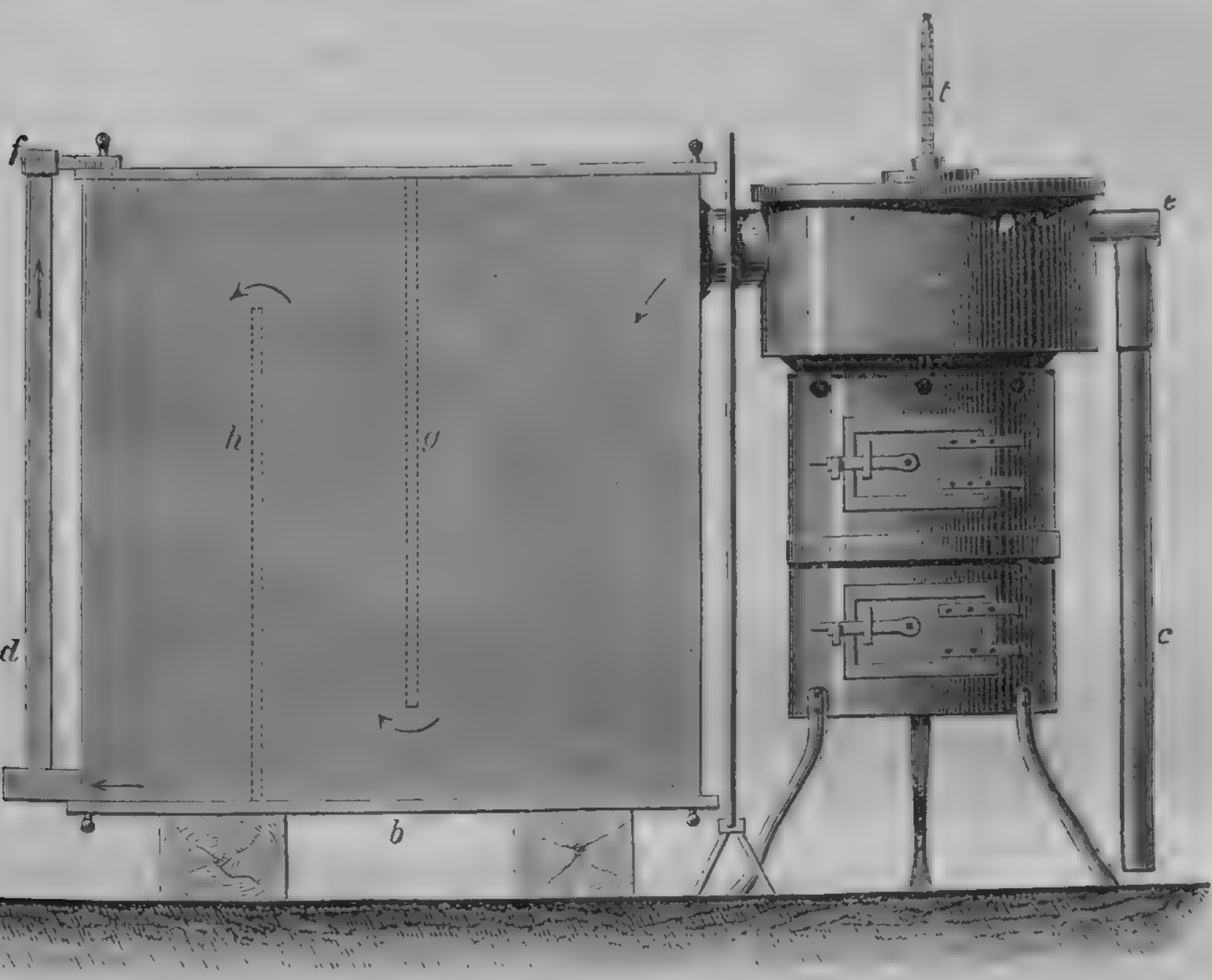


Fig. 12. Hager's Apparat zur Darstellung sublimirter Benzoësäure ($^1/_{50}$ lin. Vergrösserung).

man erkalten, entfernt das Sublimirgefäss vorsichtig, kratzt den Harzrückstand heraus und beschickt das Gefäss mit einer neuen Menge Benzoëharz. Der Kasten wird zur Entnahme der Benzoësäure nach einer Reihe (12—15) hinter einander ausgeführter Sublimationen geöffnet. Die Ausbeute soll bis zu 25 % betragen.

Die von verschiedenen Operationen stammende Benzoësäure ist stets sorgfältig zu mischen, weil die einzelnen Parthieen in der Regel etwas verschieden ausfallen.

Darstellung der Harzbenzoësäure im Grossen. Der hierzu nöthige Apparat hat eine andere Construktion. Er besteht aus einer Schwarzblechkapsel (*a*), einem kasserolartigen Gefäss von 10—12 cm Höhe und 25—30 cm Weite. Der Deckel dieses Gefässes hat einen Tubus, in welchen mittels eines durchbohrten Korkes ein Thermometer (*t*) eingesetzt wird. Diese Kapsel (*a*) ist zugleich Sandbad, denn der Boden wird mit einer 1 cm hohen trockenen Sandschicht bedeckt und auf diese Schicht ein eisernes tiegelförmiges Gefäss gesetzt, dessen Seitenwandung bis an die Rohrmündung reicht,

mit welcher die eiserne Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*) verbunden ist. Die Wandung des tiegelförmigen Gefässes steht von der Wandung der Kapsel 0,4—0,5 cm ab, und die dadurch gebildete Fuge wird mit trocknem, heissem, reinem Sande ausgefüllt, das tiegelförmige Gefäss aber bis über die Hälfte oder zu $^3/_4$ mit gepulvertem Benzoëharz angefüllt, welches während einer Woche über gebranntem Kalk gut ausgetrocknet ist.

Mit dem eisernen Rohr steht, wie bemerkt ist, die Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*), der aus Holz, mit glattem Papier ausgeklebt, besteht und innen durch zwei unvollkommene Scheidewände (*h* und *g*) eine Zugeinrichtung in der durch Pfeile angegebenen Richtung hat und mit einem Schornstein (*d f*) versehen ist, in Verbindung. Dem Communicationsrohre gegenüber findet sich an der Kapsel (*a*) ein Tubus (*e*), in welchen ein Luftrohr (*e c*) eingesetzt ist. Dieses Luftrohr hat den Zweck, einen gelinden Luftstrom durch die Kapsel und den Sublimatkasten zu unterhalten und den in der Kapsel erzeugten Säuredampf in den Kasten überzuführen. Dass dieser Zug nicht zu heftig werde, ist Sorge des Arbeiters. Durch eine Schraubenklemme an einem eingesetzten Schlauchstück aus vulkanisirtem Gummi kann der Zug geregelt werden. Die Luft, welche in die eiserne Kapsel eintritt, darf jedoch nicht kalt und auch nicht feucht sein. Um beides zu erreichen, setzt man ein Glasrohr mit Bimsteinstücken, welche mit conc. Schwefelsäure getränkt sind, an und legt ein kupfernes oder eisernes Rohrstück in Mitten des Rohrtractus ein, welches durch eine Weingeist- oder Gasflamme heiss erhalten wird. Das Communicationsrohr zwischen Kapsel und Kasten ist nothwendig aus Eisenblech gearbeitet und sitzt fest an dem Kasten, mit einem manschettenartig im rechten Winkel abstehenden Rande innerhalb des Kastens dicht an dessen Wandung mit Schrauben befestigt. Mit der Kapsel wird das Rohr durch Lutirung (Lehm) dicht verbunden.

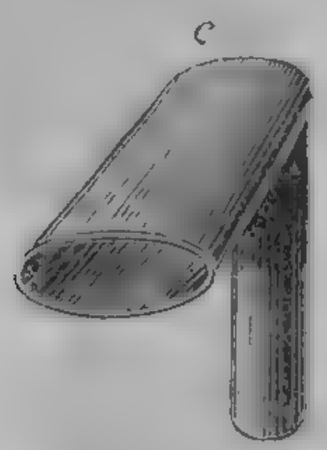


Fig. 13. Tubusansatz der Kapsel.

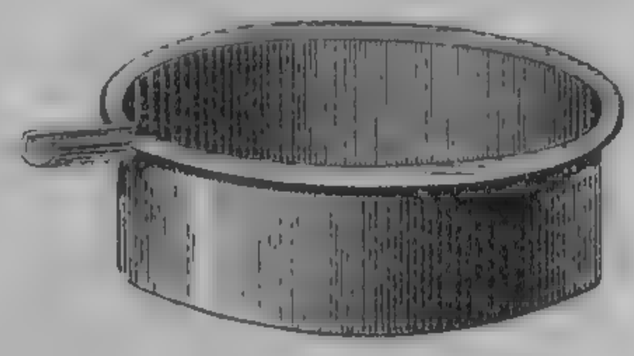
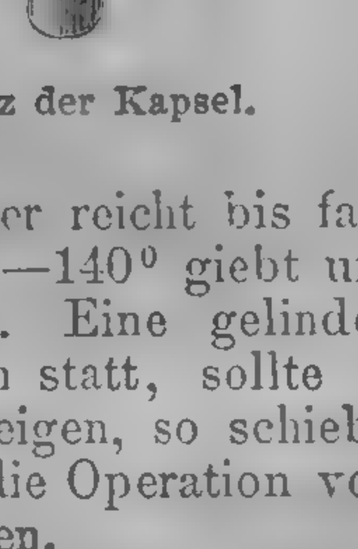


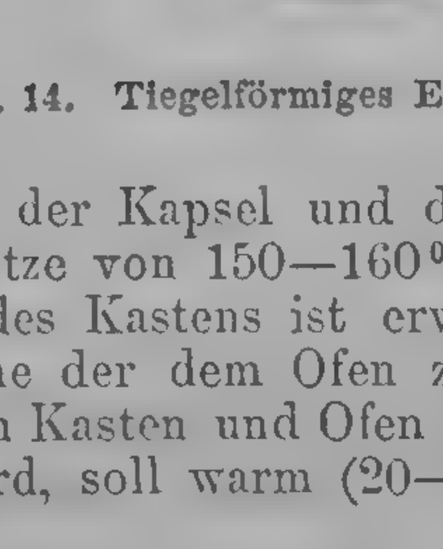
Fig. 14. Tiegelförmiges Einsatzgefäss.

Das Thermometer reicht bis fast in die Mitte der Kapsel und die dort abgelesene Temperatur von 130—140° giebt ungefähr eine Hitze von 150—160° in der geschmolzenen Harzmasse an. Eine gelinde Erwärmung des Kastens ist erwünscht und findet durch den Windofen statt, sollte aber die Wärme der dem Ofen zugewendeten Seite ungefähr 60° übersteigen, so schiebt man zwischen Kasten und Ofen einen Schirm. Der Raum, in welchem die Operation vorgenommen wird, soll warm (20—25°) sein und eine trockne Luft enthalten.

Chemie. Die Benzoësäure hat die Formel $C_7 H_6 O_2$ oder $C_6 H_5 COOH$. Sie leitet sich vom Benzol dadurch ab, dass ein H-Atom des Benzolkerns durch eine Carboxylgruppe — COOH ersetzt ist.



Benzol



Benzoesäure.

Ihren Namen hat sie erhalten, weil sie zuerst aus Benzoëharz gewonnen wurde, während das Benzol seinen Namen daher führt, dass es aus Benzoë oder Benzoësäure durch Destillation mit Aetzkalk (Oleum Benzoës = Benzol) erhalten wurde.

Sie entsteht in theoretisch sehr einfacher Weise durch Oxydation aus allen jenen Benzolabkömmlingen, welche sich vom Benzol dadurch ableiten, dass ein H-Atom desselben durch eine Fettseitenkette ersetzt ist. Bei der Oxydation nämlich wird jede Fettseitenkette des Benzolkernes, möge sie constituirt sein wie sie wolle, immer in die Carboxylgruppe verwandelt. In dieser Weise entsteht die Benzoësäure durch Oxydation aus

Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2.OH$	→	C_6H_5COOH
Benzaldehyd	C_6H_5CHO	→	C_6H_5COOH
Toluol	$C_6H_5CH_3$	→	C_6H_5COOH
Styrol	$C_6H_5-CH=CH_2$	→	C_6H_5COOH
Zimmtsäure	$C_6H_5CH=CH-COOH$	→	C_6H_5COOH

Auf dieser Reaktion beruht die wichtige Darstellung der Benzoësäure aus Toluol (Benzotrichlorid, s. vorher) und die Ueberführung der Zimmtsäure in Benzoësäure. — Synthetisch kann sie durch Erhitzen von Benzol mit Aluminiumchlorid und Kohlensäure erhalten werden: $C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.COOH$.

Die Benzoësäure besitzt nur eine Carboxylgruppe — COOH, daher ist sie eine einbasische und zwar ziemlich starke Säure. Sie zersetzt z. B. in wässriger Lösung die Carbonate mit Leichtigkeit. Die Salze der Benzoësäure sind fast durchweg normale d. h. der Formel C_6H_5COOM entsprechende, in welcher Formel — M ein einwerthiges Metall darstellt. Sie entstehen entweder durch Neutralisation der Benzoësäure mit Basen, z. B. das Natriumsalz aus Natriumcarbonat und Benzoësäure, das Ammoniumsalz aus Ammoniak und Benzoësäure, oder durch Umsetzung, wie z. B. das Bleisalz, Eisensalz und das Silbersalz. Die Salze krystallisiren fast durchweg sehr gut, und sind auch meist in Wasser oder in Alkohol löslich.

Schwer löslich in Wasser bez. in neutralen Flüssigkeiten sind das Silbersalz (weiss), Bleisalz (weiss) und das Eisensalz (rehfarben).

Mit Alkoholen bildet die Benzoësäure Aether z. B. mit dem Aethylalkohol den Benzoësäureäthyläther $C_6H_5COOC_2H_5$. Die Aether entstehen am leichtesten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkohole z. B. $C_6H_5COCl + C_2H_5OH = HCl + C_6H_5CO_2C_2H_5$. Gegen Oxydationsmittel ist die Benzoësäure sehr beständig (daher kann sie auch durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat gereinigt werden), durch energische Reduktionsmittel wird sie successive zu Benzaldehyd C_6H_5CHO und zu Benzylalkohol reduzirt. — An charakteristischen Reaktionen ist die Benzoësäure verhältnissmässig arm. Wenn wir von den gleich zu besprechenden physikalischen Eigenschaften und der Bildung des rehfarbenen Eisensalzes absehen, so ist als wichtigste Reaktion die zu merken, dass Benzoësäure beim Destilliren mit Kalkhydrat in Benzol übergeht, welches letztere schon in den geringsten Mengen durch Ueberführung in Nitrobenzol erkannt werden kann. Allerdings tritt Bildung von Benzol bei der gleichen Behandlung auch bei anderen Benzolderivaten ein.

Eigenschaften der reinen Benzoësäure. Reine Benzoësäure bildet farblose, glänzende, biegsame, undurchsichtige, geruchlose Nadeln, welche bei 120° schmelzen, bei 250° destilliren, aber schon weit unter ihrem Siedepunkte sublimiren. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser, kleine Verunreinigungen ertheilen ihr jedoch diese Eigenschaft und machen sie auch in Wasser leichter löslich. Mit Wasserdämpfen ist Benzoësäure leicht flüchtig; sie kann daher durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden. Sie löst sich in etwa 500 Th. kalten, oder in 17 Th. siedenden Wassers, in etwa 2 Th. Alkohol oder in 3 Th. Aether, leicht auch in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Oelen.

Eigenschaften der Benzoësäure des Arzneibuchs. Das Präparat des Arzneibuchs ist nicht reine, sondern eine mit den riechenden Destillationsprodukten des Benzoëharzes durchtränkte Benzoësäure. Wenn man bei ihrer Darstellung eine Temperatur von 160—180° einhält, so entspricht die Benzoësäure durchaus den von dem Arzneibuch gemachten Angaben:

Unmittelbar nach der Sublimation bildet sie weissliche Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, welche allmählich und zwar schneller unter dem Einfluss des Lichtes gelblich bis hellbräunlich werden. Sie sind von kratzend scharfem, mässig saurem Geschmack und besitzen einen angenehmen, an Vanille und Benzoëharz erinnernden Geruch. Die feinen Kryställchen reizen die Schleimhaut der Nase leicht zum Niesen.

Sie löst sich in etwa 370 Th. kalten Wassers, weil wie schon bemerkt die vorhandenen Verunreinigungen die Löslichkeit begünstigen, sehr viel leichter (in etwa 17 Th.) siedenden Wassers, leicht in Alkohol, in Aether oder Chloroform und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Fügt man zu siedendem Wasser mehr Benzoësäure als sich nach dem angegebenen Lösungsverhältniss lösen kann, also z. B. 0,5—0,6 gr Benzoësäure zu 5 ccm Wasser, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, welche sich am Boden des Gefässes ansammelt. (Reine Benzoësäure schmilzt nicht unter siedendem Wasser.) Während des Erkaltens erstarrt die wässrige Lösung zu einem Krystallbrei, ebenso erstarrt der ölig abgeschiedene Tropfen zu einem Krystallkuchen.

Vergleicht man diese Angaben mit den für reine Benzoësäure gemachten, so zeigen sich auf's Deutlichste die Unterschiede, welche zwischen dem reinen und dem Präparate des Arzneibuchs existiren.

Prüfung. Durch die von dem Arzneibuch angegebenen Prüfungsvorschriften soll der Beweis erbracht werden, dass die Benzoësäure erstlich wirklich aus einem guten Benzoëharz herstammt und dass sie zweitens keine unerwünschten Beimengungen und Verunreinigungen enthalte. Es wird daher verlangt:

1. Die Benzoësäure bilde weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle. Ein solches Präparat wird man erhalten, wenn man sich genau an die gegebene Darstellungsvorschrift hält und die Temperatur von 160—180° innehält, keineswegs aber über 200° hinausgeht. Bei niederer Temperatur, etwa bei 130—140°, sublimirt eine fast rein weisse Säure, welche allerdings nicht so grosse Mengen jenes flüchtigen Oeles enthält, welchem besonders heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben werden. Wurde dagegen die Sublimation bei zu hoher Temperatur ausgeführt, so resultirt eine stark braun gefärbte Säure, welche allerdings viel Brandöle enthält, aber diese letzteren sind anderer Art und rufen bei manchen Personen unangenehme Nebenwirkungen hervor. Im Anschluss daran wird verlangt, dass die Benzoësäure einen benzoëartigen und zugleich brenzlichen, jedoch weder ausgesprochen brandigen, noch harnartigen Geruch besitzen soll. Damit soll gesagt werden, dass die Benzoësäure jenen feinen Geruch besitzen solle, wie er der aus Siam-Benzoë dargestellten Säure eigenthümlich ist. Sumatra-Benzoëharz giebt kein so angenehm riechendes Präparat. Ebenso sollen jene Präparate ausgeschlossen sein, welche unangenehm riechen, sei es, dass bei ihrer Darstellung das Benzoëharz zu hoch erhitzt wurde, sei es, dass Holz- und Rindenstückchen aus dem Harze nicht ausgelesen wurden, die dann übelriechende Destillationsprodukte ergaben.

2. Bringt man in ein Probirrohr 0,5 gr Benzoësäure und 5,0 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen, so geht ein Theil der Säure in Lösung, der ungelöst bleibende Theil schmilzt zu einer gelblichen bis bräunlichen, jedoch nicht tief braunen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes ansammelt. Nach dem Erkalten gesteht die Benzoësäurelösung zu einem rein weissen Krystallbrei und die am Boden befindliche, vorher geschmolzene Benzoësäure ist zu einem braunen Krystallkuchen erstarrt, der sich von der weissen Schicht scharf abhebt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Benzoësäure des Arzneibuchs von der reinen Benzoësäure, welche unter siedendem Wasser nicht schmilzt und auch keine gefärbten Antheile enthält.

3. Bringt man in ein trockenes Probirrohr etwa 0,2 gr Benzoësäure und erhitzt diese vorsichtig über einer sehr kleinen Flamme, so schmilzt die Benzoësäure zunächst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen, klaren Flüssigkeit

und sublimirt dann vollständig, oder mit Hinterlassung eines nur geringen braunen Rückstandes. Diese Prüfung wird zweckmässig so ausgeführt, dass man das Schmelzen zunächst aus freier Hand ausführt. Um das Sublimiren zu beobachten, spannt man das Probirrohr am besten schräg in ein Stativ ein und setzt unter den Boden des Rohres ein kleines Flämmchen, welches man so einstellt, dass die Benzoësäure nicht in's Sieden kommt, sondern nur allmählich abdunstet. Unter diesen Umständen wird nach einiger Zeit die Benzoësäure sublimirt sein und der erwähnte braune Rückstand sich zeigen. Ein auffällig hoher Wassergehalt würde sich hier dadurch erkennen lassen, dass sich beim Erhitzen zunächst Wasserdämpfe in dem Probirrohr condensiren. Würde man das Erhitzen bis zum Siedepunkte der Benzoësäure steigern, so würde man einen sehr viel stärkeren braunen Rückstand erhalten. Auf etwa vorhandene mineralische Zusätze, sowie auf Zucker, die man unter Umständen auch hierbei entdecken könnte, prüft man zweckmässig durch Erhitzen auf dem Platinblech.

4. 50 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Lösung mit 1 ccm Normal-Kalilauge vermischt, geben auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung einen schmutzig rothen, auf Zutropfen von Bleiessig einen gelben Niederschlag. Diese Prüfung, welche das eigenthümliche Verhalten der Harzbenzoësäure gegenüber den reineren Sorten zur Anschauung bringen soll, bedarf einer weiteren Verständigung. Versetzt man nämlich die wässrige Lösung eines reinen benzoësauren Salzes mit Eisenchlorid, so erhält man einen chamoisfarbenen Niederschlag von Ferribenzoat. Dieselbe Lösung giebt mit Bleiessig einen rein weissen Niederschlag von Bleibenzoat. Setzt man zu der Lösung des benzoësauren Salzes erst Ferrichlorid, dann Bleiessig hinzu, so nimmt der chamoisfarbene Eisenniederschlag in Folge der Beimengung des weissen Bleibenzoates eine etwas hellere Färbung an. Hält man sich nun an den Wortlaut des Arzneibuches, so wird man in der Regel die geschilderten Erscheinungen nicht eintreten sehen. Reibt man z. B. 0,5 gr Benzoësäure mit 150 ccm kaltem Wasser an, lässt diese Mischung unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen, filtrirt alsdann durch ein trocknes Filter ab und versetzt 50 ccm des Filtrates mit 1 ccm Normal-Kalilauge, so nimmt das ursprünglich nur schwach gelbliche Filtrat eine etwas lebhafter gelbe Färbung an. Die Prüfung mit Lakmuspapier zeigt, dass es jetzt noch sauer reagirt. Die 50 ccm der Lösung enthalten nämlich (die Löslichkeit 1 : 370 zu Grunde gelegt) 0,1351 gr Benzoësäure. Die in 1 ccm Normal-Kalilauge enthaltene Menge von 0,056 gr KOH reicht jedoch nur zur Neutralisation von 0,122 gr Benzoësäure hin. Versetzt man nun diese sauer reagirende Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man einen missfarbigen Niederschlag, dessen Tönung nicht gut zu beschreiben ist, während mit Bleiessig ein fast weisses Salz ausfällt. Fügt man zu einem andern Theile der Lösung erst Eisenchlorid, dann Bleiessig hinzu, so erhält man gefärbte Niederschläge, die je nach den eingehaltenen Bedingungen verschiedenartig aber keinesfalls so, wie das Arzneibuch angiebt, gefärbt sind. — Die Angaben des letzteren treffen nur zu, wenn man eine schwach alkalische Benzoatlösung zur Reaktion verwendet: Man pipettirt also 50 ccm der kalt gesättigten Benzoësäurelösung in ein Kölbchen, lässt zunächst 1 ccm Normal-Kalilauge zufliessen und prüft dann die Reaktion der Flüssigkeit. Da dieselbe in der Regel sauer sein wird, so lässt man noch einige Tropfen der Kalilauge zufliessen und zwar so viel, bis die Färbung der Lösung in röthlich umschlägt. Versetzt man jetzt diese Lösung mit wenigen Tropfen Eisenchlorid, so entsteht ein schmutzigrosarother Niederschlag, dessen Farbe auf Zutropfen von Bleiessig in gelb (ledergelb oder chamois) übergeht. Der Grund für dieses Farbenspiel liegt darin, dass die Harzbenzoësäure kleine Mengen anderer Säuren enthält, welche das röthliche Eisensalz liefern; setzt man jetzt Bleiessig hinzu, so entsteht das ungefärbte Bleisalz dieser Säuren und es tritt nun die gelbe Färbung des Ferribenzoates, welche vorher verdeckt wurde, deutlich hervor.

5. Man bringe 0,25 gr Benzoësäure in ein Probirrohr, füge 2,5 ccm Wasser hinzu, schüttele etwas durch, setze nun 0,25 gr Kaliumpermanganat in Krystallen

hinzu, verschliesse das Probirrohr ganz lose mit einem event. einzukerbenden Stopfen und setze es in ein schwach angeheiztes Wasserbad ein. Es beginnt eine ziemlich energische Reaktion. Nach etwa 10—15 Minuten setzt man das Probirrohr in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Nach völligem Erkalten lüftet man den Stopfen und überzeugt sich, ob ein Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmbar ist. Bittermandelölgeruch würde darauf hinweisen, dass die Benzoësäure Zimmtsäure enthält, dass sie also höchstwahrscheinlich aus Sumatrabenzoëharz dargestellt wurde. Die Prüfung auf den Geruch nach Bittermandelöl ist nach dem Erkalten der Mischung vorzunehmen, weil dann der Benzoëgeruch mehr zurücktritt und der Bittermandelölgeruch besser wahrnehmbar ist. Es lassen sich bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse mit Sicherheit noch 5 % Zimmtsäure nachweisen. In zweifelhaften Fällen macht man einen Gegenversuch unter Zusatz von etwas Bittermandelwasser. Das Auftreten des Bittermandelölgeruches beruht darauf, dass die Zimmtsäure durch das Kaliumpermanganat zunächst zu Benzaldehyd, weiterhin zu Benzoësäure oxydirt wird. Der Bittermandelölgeruch rührt also von entstandenem Benzaldehyd her.

6. Man löse in einem Probirrohr 0,1 gr Benzoësäure durch Uebergiessen mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit; die Lösung muss gelblich bis bräunlich und trübe sein, weil die flüchtigen Riechstoffe der Benzoësäure sich zum Theil mit gelblicher Färbung in Alkalien auflösen, zum Theil in letzteren aber auch unlöslich sind. Harnbenzoësäure oder künstliche Benzoësäure lösen sich in Ammoniak ohne Färbung zu einer klaren Flüssigkeit auf. Fügt man zu der oben erwähnten Auflösung der Benzoësäure in Ammoniak 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, so wird die Benzoësäure wieder in Krystallen abgeschieden. Versetzt man diese Mischung nunmehr mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen. Durch diese Prüfung wird der Versuch gemacht, die aus Benzoëharz sublimirte Benzoësäure als solche zu charakterisiren. Während nämlich reine Benzoësäure unter den angegebenen Verhältnissen auf eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht reduzirend wirkt, thun dies die flüchtigen Riechstoffe der Benzoësäure aus Harz. Da die Reaktion in schwefelsaurer Lösung erfolgt, so kommt es nicht zur Ausscheidung von Mangansuperoxyd; das Kaliumpermanganat wird entfärbt und die Flüssigkeit zeigt die den Oxydationsprodukten der Riechstoffe eigene Gelbfärbung. Uebrigens ist die Forderung des Arzneibuches eine sehr mässige. Wirklich aus Harz sublimirte Benzoësäure reduzirt die vorgeschriebenen Mengen Kaliumpermanganat in sehr viel kürzerer Zeit, meist schon in 20—30 Minuten.

7. Man bringe 0,2 gr Benzoësäure und 0,3 gr Calciumcarbonat in einen Porzellantiegel von 2—3 cm Höhe, mische beide Substanzen mit einem Glasstäbchen durcheinander, befeuchte sie mit etwas Wasser und dampfe die Mischung auf dem Wasserbade oder über sehr kleiner Flamme ein. Das trockne Salzgemisch wird alsdann mit freier Flamme bis zur Rothgluth erhitzt. Den halberkalteten Tiegelinhalt bespritzt man mit einigen Tropfen destillirten Wassers, fügt dann 3—4 ccm Wasser, hierauf Salpetersäure in schwachem Ueberschuss hinzu und filtrirt die salpetersaure Lösung in ein Probirrohr. Man füllt das Filtrat mit Wasser zu 10 ccm auf und versetzt nun mit einigen Tropfen Silbernitratlösung: Es darf nur schwach opalisirend getrübt werden. Diese Reaktion soll dazu dienen, Benzoësäure, welche aus Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ dargestellt wurde, nachzuweisen. Wie schon erwähnt wurde, bilden sich bei der Darstellung der Benzoësäure nach dieser Methode stets auch im Benzolkern gechlorte Benzoësäuren, welche durch Krystallisation nicht zu beseitigen sind. Das Chlor ist in diesen Verbindungen nicht ohne Weiteres durch Silbernitrat, wohl aber nach der Zerstören des Moleküls nachzuweisen. Dies geschieht durch Glühen mit Calciumcarbonat. Der Glührückstand enthält das vorher in der Benzoësäure enthalten gewesene Chlor als Chlorcalcium. Eine geringe opalisirende Trübung ist zugelassen, um einem etwaigen Chlorgehalt des Calciumcarbonates Rechnung zu tragen, und weil man die Erfahrung gemacht hat, dass auch manche Harzbenzoësäuren

unter der nämlichen Bedingung schwache Opalescenz zeigen, die aber gegenüber der bei Toluol-Benzoësäuren eintretenden starken Trübung bez. Fällung nicht in Betracht kommen kann. Selbstverständlich wird man gut thun, sich durch einen blinden Versuch davon zu überzeugen, dass das Calciumcarbonat chlorfrei ist.

Wenn auch die Bestrebungen des Arzneibuches, Prüfungsvorschriften für ein wichtiges Arzneimittel zu schaffen, alle Anerkennung verdienen, so darf nicht verschwiegen werden, dass eine Benzoësäure, welche allen hier gestellten Ansprüchen vollkommen genügt, noch lange keine Gewähr bietet, wirklich das verlangte Präparat zu sein. Man wird an der Hand der gegebenen Anweisungen allerdings im Stande sein zu charakterisiren, die Benzoësäure aus Harz durch Geruch und Reduktionsvermögen gegen Kaliumpermanganat, die Benzoësäure aus Harn durch ihren urinösen Geruch und durch Ammoniakabgabe beim Behandeln mit ätzenden Alkalien, die Toluol-Benzoësäure durch ihren Chlorgehalt; geschickten Fälschungen gegenüber aber wird die Prüfung stets — machtlos sein.

Die einzige Gewähr bietet unter allen Umständen nur die Selbstdarstellung, welche bei einem Präparate, das doch nur in verhältnissmässig kleinen Mengen verbraucht wird, Niemandem schwer fallen kann.

Aufbewahrung. Die Benzoësäure des Arzneibuchs ist wegen ihrer leichten Flüchtigkeit an einem nicht zu warmen Orte (also nicht in den obersten Reihen der Regale) aufzubewahren, damit sie nicht ihre Einheitlichkeit verliert. Da sie ferner unter dem Einflusse des Lichtes und namentlich in einer ammoniakalischen Atmosphäre leicht nachdunkelt, so ist sie in gut verschlossenen Gefässen vor Licht geschützt (am besten in Pulverflaschen von gelbem Glase) aufzubewahren.

Dispensation. Die Benzoësäure wird in der Receptur meist in Pulverform verordnet und muss alsdann durch Verreiben mit Zucker in möglichst feine Vertheilung gebracht werden. Sollte sie in wässriger Flüssigkeit verschrieben werden, so ist sie, falls es sich um geringere Concentrationen als 1:400 handelt, durch lauwarmes Wasser oder durch Anreiben mit kaltem Wasser in Lösung zu bringen. Die Lösung ist nicht zu filtriren, aber mit dem Vermerk: „Vor dem Gebrauche umzuschütteln“, zu versehen. Ist die Menge der verwendeten Benzoësäure so gross, dass sie in der vorgeschriebenen Menge Wasser nicht gelöst bleiben kann, so ist die Benzoësäure mit kaltem Wasser fein anzureiben und eine Schüttelmixtur abzugeben. Ein Zusatz von Traganth (1 : 200) ist sehr nützlich, darf aber ohne Wissen des Arztes nicht gemacht werden. Auflösen in heissem Wasser ist unstatthaft, weil nach dem Erkalten die Säure sich in grossen Krystallen ausscheiden würde. Zusätze von Borax, Weingeist, welche zur Lösung der Benzoësäure empfohlen werden, unterlasse man, wenn sie nicht vom Arzte verordnet sind.

Dass in allen Fällen, wo „*Acidum benzoicum*“ verordnet ist, nur die Harzbenzoësäure des Arzneibuchs abzugeben ist, versteht sich eigentlich von selbst; dagegen ist es zulässig, zur Anfertigung von Verbandstoffen die nicht offizinellen Benzoësäuresorten zu verwenden.

Anwendung. Die reine Benzoësäure besitzt in hohem Grade fäulnisswidrige Eigenschaften, sie ist für Bakterien ein tödtlich wirkendes Gift und übertrifft in dieser Hinsicht sogar die Carbolsäure und die Salicylsäure. Sie reizt ferner, in freiem Zustande innerlich gegeben, die Schleimhäute des Magens und wirkt gewissermassen wie ein Gewürz. Zu diesen Wirkungen gesellt sich bei der offizinellen Benzoësäure noch die excitirende Wirkung der vorhandenen Riechstoffe.

Man giebt daher die offizinelle Benzoësäure Innerlich als Expectorans bei fehlendem oder schwachem Fieber, um das Auswerfen angehäufter Schleimmassen zu befördern, bei drohendem Lungenödem in Gaben von 0,1—0,5 gr, als Antifermentativum bei abnormen Gährungsvorgängen im Magen, ferner bisweilen als Antipyreticum, in der Form ihres Natronsalzes namentlich bei Tuberculose. Grössere Gaben erzeugen leicht

Uebelkeit, Erbrechen, Eingenommenheit des Kopfes, Ohrensausen, also ähnliche Nebenwirkungen wie die ihr nahe stehende Salicylsäure. Die Ausscheidung der Benzoësäure erfolgt zum grössten Theil durch den Harn als Hippursäure d. i. Benzoylglycocoll $CH_2NH(C_6H_5CO)CO_2H$.

Aeusserlich dient die Benzoësäure als Antisepticum in der Wundbehandlung wie Salicylsäure und Carbolsäure. Man verwendet sie in wässrig-spirituöser Lösung, in Salbenform und in Form von Verbandmitteln (Benzoësäure-Gaze und -Watte von 3,5 bis 10 %). Zu dem letzteren Zwecke werden, wie schon bemerkt, die nicht offizinellen Sorten benutzt.

In der Technik werden die grössten Mengen von Benzoësäure zur Darstellung von Anilinblau (durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin und Benzoësäure) verbraucht und zwar zieht man hier die Harnbenzoësäure vor, weil sie keine gechlorten Benzoësäuren enthält. Ferner dient sie in 5procentiger alkoholischer Lösung zum Conserviren anatomischer Präparate, auch soll sie zu Tabaksaucen und als Mordant in der Zeugdruckerei verwendet werden.

Der angeblich in Frankreich geübte Zusatz von Benzoësäure als Conservirungsmittel zum Bier (Pharm. Ztg. 1889. 429) ist nicht ohne Bedenken.

Acidum boricum.

Borsäure, Boraxsäure; Acidum boracicum; Acor boracicus; Sal sedativum Hombergii; Sal narcoticum Hombergii; Acide borique; Fleurs de borax; Acide du borax; Boracic acid; Boric acid.

Farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, in 25 Theilen kaltem, in 3 Theilen siedendem Wasser und in 15 Theilen Weingeist, auch in Glycerin löslich, beim Erhitzen schmelzend und eine nach dem Erkalten glasartige Masse hinterlassend.

Die wässrige Lösung (1 = 50), mit Salzsäure versetzt, färbt Kurkumapapier beim Eintrocknen braunroth; die Färbung geht beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in Blauschwarz über. Lösungen der Borsäure in Weingeist (1 = 16) oder Glycerin (1 = 40) verbrennen mit grüngesäumter Flamme.

Die wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Silbernitrat-, Ammoniumoxalat- oder, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphatlösung verändert werden. 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

Geschichtliches. Obgleich Becher schon 1675 die Borsäure dargestellt zu haben scheint, so gilt doch Wilhelm Homberg, Leibarzt des Herzogs von Orleans und Erfinder des Homberg'schen Phosphors, als der Entdecker (1702). Daher hat die Borsäure auch den Namen *Sal sedativum Hombergii* erhalten. Er fand sie, als er Borax und Eisenvitriol destillirte. Der jüngere Geoffroy wies (1732) die Borsäure als einen an Natron gebundenen Bestandtheil im Borax nach und lehrte sie daraus durch Schwefelsäure abscheiden; Bucholz bestimmte 1801 die Menge Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Borax erforderlich ist (1 Th. Schwefelsäure auf 4 Th. Borax).

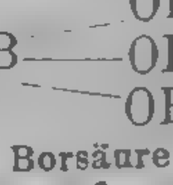
Vorkommen in der Natur. Die Borsäure findet sich fest als Sassolin (in der Nähe von Siena bei Sasso gegraben), in grösserer Menge gelöst in den heissen Quellen und gasförmig dem Erdboden entsteigend in den Fumarolen in den Toscanischen

Maremmen, sowie in einigen Distrikten Californiens, ferner als Natriumborat im Borax und Tinkal, an Calcium gebunden im Borocalcit, Datolith, Botriolit, an Magnesium und Magnesiumchlorid gebunden im Boracit und Stassfurtit, an Calcium und Natrium gebunden im Boraxkalk (Boronatrocalcit), welcher letzterer sich bei Iquique in Chili, wo auch der Chilisalpeter gegraben wird, in einem grossen Lager findet und von dort nach Europa gebracht und zur Boraxdarstellung verwendet wird. Kleine Mengen von Borsäure finden sich in der Asche vieler Pflanzen z. B. in der Asche des Weinstockes (s. Pharm. Ztg. 1888. 312).

Darstellung. Die Borsäure für therapeutische Zwecke wird aus dem Borax, Natriumbiborat, abgeschieden und zwar mittels Salpetersäure, weil bei der Abscheidung durch Schwefelsäure die abgeschiedene Borsäure kleine Mengen dieser Säure zurückhält, welche sich nicht durch Auswaschen mit Wasser, sondern nur durch Erhitzen der Borsäure bis zum Schmelzen entfernen lassen: Man löst 10 Th. Borax in 30 Th. kochendheissem destill. Wasser, filtrirt heiss und versetzt die heisse Lösung mit 6 Th. einer Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. oder mit $11^3/_4$ Th. einer Säure von 1,180 spez. Gew. und stellt einen Tag hindurch an einem kalten Orte bei Seite. Nach dieser Zeit sammelt man den abgeschiedenen Krystallbrei in einem leinenen Kolatorium, presst ihn ab, löst ihn nochmals in 19—20 Th. kochendem destill. Wasser und stellt ihn zur Krystallisation bei Seite. Der nun gesammelte und abgepresste Krystallbrei wird in sehr gelinder Wärme getrocknet. Zu diesen Operationen ist nur ein eisenfreies, also destill. Wasser und eine eisenfreie Salpetersäure zu verwenden, im anderen Falle erhält man gelbliche, eisenhaltige Krystalle. Bei der Darstellung im grösseren Maassstabe wird an Stelle der Salpetersäure gewöhnlich Salzsäure angewendet und die abgeschiedene Borsäure bis auf 120—130° C. erhitzt, in welcher Temperatur sich die anhaftenden Salzsäure-Reste verflüchtigen. Um anhaftende Schwefelsäure-Reste zu beseitigen, ist ein Austrocknen der Borsäurekrystalle und ein Erhitzen bis auf 200° C. erforderlich.

Die Darstellung aus der rohen Borsäure des Handels bietet wenig Vortheile, weil die Verunreinigungen, unter denen Eisenoxyd am schwersten zu beseitigen ist, häufig bis auf 25 Proc. hinaufgehen.

Chemie. Die Zusamensetzung der aus wässriger Lösung krystallisirenden Borsäure ist $= BO_3H_3$; ihre Constitution wird durch die Formel



Borsäure

ausgedrückt, aus welcher sich ergiebt, dass ein dreiwerthiges Boratom durch drei OH-Gruppen gesättigt ist. Das Molekulargewicht von $B(OH)_3$ ist $= 62$. — Wird die krystallisirte oder „Orthoborsäure“ längere Zeit auf 100° erhitzt, so geht sie unter Wasserverlust $B(OH)_3 = H_2O + BO_2H$ in „Metaborsäure BO_2H über, welche ein weisses Pulver darstellt, das sich bei der nämlichen Temperatur langsam aber völlig verflüchtigt. — Werden Orthoborsäure oder Metaborsäure längere Zeit auf 140—150° erhitzt, so gehen sie unter weiterem Wasserverlust $4\,B(OH)_3 = 5\,H_2O + B_4O_7H_2$ in „Pyroborsäure“ oder „Tetraborsäure“ $B_4O_7H_2$, eine spröde glasartige Masse, über. Beim Erhitzen bis zur Glühhitze endlich geben alle bisher genannten Borsäuren sämmtliches Wasser ab und gehen in Borsäureanhydrid B_2O_3 über. Die Orthoborsäure $B(OH)_3$ enthält 56,35 % Borsäureanhydrid B_2O_3 und 43,65 % Wasser H_2O.

Die Orthoborsäure ist unzweifelhaft eine dreibasische Säure; dies ergiebt sich u. a. aus der Existenz des Magnesiumborates $Mg_3(BO_3)_2$, ferner aus der Zusammensetzung der Borsäureester, von denen z. B. der Borsäure-Aethylester der Formel $BO_3(C_2H_5)_3$ entspricht. — Die unorganischen Salze der Borsäure, welche generell „Borate“ heissen, leiten sich indessen, mit Ausnahme des angeführten Magnesiumsalzes, nicht von der Orthoborsäure $B(OH)_3$, sondern zum Theil von der Metaborsäure BO_2H und der Pyroborsäure $B_4O_7H_2$, zum Theil von noch complicirter zusammengesetzten „Polyborsäuren“ z. B. $B_8O_{13}H_2$ ab, welche jedoch sämmtlich durch Wasserabspaltung von der normalen Borsäure sich ableiten lassen.

Von Salzen der „Metaborsäure“ sind z. B. bekannt:

Kaliummetaborat KBO_2	Baryummetaborat $Ba(BO_2)_2$
Natriummetaborat $NaBO_2$	Magnesiummetaborat $Mg(BO_2)_2$

Zu den „Pyroboraten“ gehören:
Natriumpyroborat (Borax) $B_4 O_7 Na_2$ Calciumpyroborat (Borocalcit) $B_4 O_7 Ca$.

Die Borate krystallisiren fast sämmtlich mit Krystallwasser und sind mit Ausnahme der von den Alkalimetallen sich ableitenden in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Mineralsäuren scheiden aus ihnen sehr leicht wieder freie Borsäure aus.

Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, oder wenig durchsichtige, seidenglänzende, schuppenartige, fettig anzufühlende, sechsseitige trikline Blättchen dar. Sie ist geruchlos, fast geschmacklos oder doch von kaum merklich saurem Geschmack, und löst sich in 25 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner in 15 Th. Weingeist von gewöhnlicher Temperatur oder in 6 Th. siedendem Weingeist von 90°, ferner in 10 Th. Glycerin, 100 Th. Aether und 250 Th. Benzol.

Die wässrige Lösung der Borsäure verwandelt den blauen Lackmusfarbstoff in Weinroth. Besonders bemerkenswerth aber ist das Verhalten der Borsäure gegenüber dem Kurkumafarbstoff: Versetzt man nämlich eine wässrige Borsäurelösung (1 = 50) mit etwas Salzsäure, befeuchtet mit dieser Mischung Kurkumapapier und lässt dieses alsdann trocken werden, so verwandelt sich — schneller bei künstlicher Erwärmung, langsamer bei freiwilliger Verdunstung — die gelbe Farbe des Kurkumafarbstoffes an den benetzten Stellen in Braunroth. Betupft man die braunrothen Stellen mit etwas Ammoniakflüssigkeit, so geht die Färbung in ein schmutziges Blau (blauschwarz) über. Dieses Verhalten ist für die Borsäure sehr charakteristisch und als Identitätsreaktion anzusehen. Charakteristisch ist ferner das Verhalten der Lösungen von Borsäure in Alkohol und in Glycerin. Beide Lösungen nämlich brennen mit grüngesäumter Flamme. Da Alkohol leicht brennbar ist, so genügt es, Borsäure in Alkohol zu lösen und die Lösung — etwa in einem Porzellanschälchen — zu entzünden. In einem dunklen Raume lässt sich alsdann das Auftreten der grüngefärbten Flamme ohne Schwierigkeit beobachten. Um die nämliche Erscheinung bei dem schwerer entzündlichen Glycerin hervorzurufen, muss man die Glycerin-Borsäurelösung in einem Porzellanschälchen erhitzen, bis entzündliche Dämpfe entweichen und die Verbrennung des Glycerins durch fortgesetztes Erhitzen des Schälchens unterstützen. Das Auftreten der grüngesäumten Flamme beruht darauf, dass Borsäure mit Alkoholen Borsäure-Aether — also Borsäure-Aethyläther bez. Borsäureglycerinäther — bildet, welche leicht flüchtig sind und mit grüngesäumter Flamme verbrennen. Uebrigens ertheilt die freie Borsäure auch der nicht leuchtenden Flamme die nämliche grüne Färbung.

Wichtig ist ferner das Verhalten der Borsäure beim Erhitzen für sich oder in wässriger Lösung. Beim Sieden ihrer wässrigen Lösung entweicht nämlich Borsäure mit den Wasserdämpfen. Borsäure ist also mit Wasserdämpfen flüchtig, woraus sich auch die Anwesenheit von Borsäure in den „Suffionen“ erklärt. Wird Borsäure für sich erhitzt, so geht sie bei 100° zunächst in „Metaborsäure“ $BO_2 H$ über, welche bei der nämlichen Temperatur sich langsam verflüchtigt. Wird sie aber höher erhitzt, so schmilzt sie zu „Borsäureanhydrid“ $B_2 O_3$, welches nach dem Erkalten einen spröden Glasfluss darstellt. Dieses Borsäureanhydrid ist nun nicht mehr leicht flüchtig, es ist im Gegentheil sehr glühbeständig und kann erst in der Hitze des Porzellanofens vollständig verflüchtigt werden. Daraus erklärt sich folgendes interessante Verhalten der Borsäure und des Borsäureanhydrides: während nämlich in wässriger Lösung die Borsäure aus ihren Salzen sehr leicht durch alle Mineralsäuren ausgeschieden wird, treibt andererseits das Borsäureanhydrid nahezu alle Mineralsäuren in der Glühhitze aus ihren Salzen aus und zerlegt in dieser Weise Carbonate, Nitrate, Sulfate unter Freimachung der betreffenden Säureanhydride und Bildung von Boraten. Der Glasfluss des Borsäureanhydrides löst übrigens in der Hitze die meisten Metalloxyde auf, häufig mit einer charakteristischen Färbung des Glases, weshalb Borsäure auch in der Löthrohranalyse Verwendung findet. Borsäureanhydrid ist

hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Rückbildung von Borsäure: $B_2O_3 + 3H_2O = 2B(OH)_3$.

Die Borsäure gelangt in verschiedener Reinheit in den Handel. Die aus Toscana kommende, sogenannte rohe Borsäure enthält immer noch 8—12 % Verunreinigungen, welche durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden können. Diese Waare wird nur in den Boraxraffinerien und zu Glasuren der Fayencegeschirre verwendet. Die geschmolzene Borsäure des Handels ist ziemlich rein und findet bei chemischen und metallurgischen Prozessen Anwendung.

Die officinelle Borsäure ist in der angegebenen Weise aus Borax zu gewinnen und kann aus den chemischen Fabriken in genügender Reinheit bezogen werden.

Prüfung. Die Borsäure sei farblos; ihre wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetalle z. B. Kupfer, Blei würden durch Dunkelfärbung angezeigt werden, bei hohem Eisengehalt würde Schwefelabscheidung erfolgen) noch durch Baryumnitrat- (Schwefelsäure) oder Silbernitrat- (Salzsäure oder Chloride Na Cl) oder durch Ammoniumoxalat- (Niederschlag = Kalksalze) oder nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Niederschlag = Magnesiumsalze) verändert werden. 50 ccm einer unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bereiteten Lösung (1 = 50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort geblaut werden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen zu hohen Eisengehalt. Eine sehr geringe Verunreinigung durch Eisen, welche durch die nach einiger Zeit auftretende Bläuung sich zeigen würde, ist zugelassen.

Erscheint es nothwendig, auf Salpetersäure zu prüfen, was durchaus nicht überflüssig ist, so übergiesse man 0,5 gr Borsäure und 0,1 gr Ferrosulfat mit 2—3 ccm Wasser, schüttete sanft und lasse dann mittels einer Pipette ca. 2 ccm conc. Schwefelsäure auf den Grund des Glases fliessen. Es darf keine braune Zone auftreten.

Aufbewahrung. In gut geschlossenen Glasgefässen in der Reihe der nicht starkwirkenden Arzneimittel.

Anwendung. Borsäure besitzt stark fäulnisswidrige, antiseptische Eigenschaften, vermag aber die Schimmelbildung nicht zu verhindern. Man benutzt sie in Substanz zu Einblasungen in den Kehlkopf, rein oder mit Amylum vermischt zu Pulververbänden. In wässrigen Lösungen zu Gurgel- und Pinselwässern, Einspritzungen. In der Wundbehandlung werden wässrige Lösungen, auch Salben, und mit Borsäure getränkte Verbandstoffe benutzt. Boroglycerid oder Barff's Preserving Compound ist ein durch Erhitzen von 92 Th. Glycerin mit 62 Th. Borsäure erhaltenes Antisepticum der Formel $BO_3 : C_3H_5$. Lister's Borsalbe besteht aus: Acid. borici sbt. plv., Cerae albae āā 5,0, Ol. Amygdalar., Paraffini āā 10,0. Innerlich wird Borsäure nur selten und dann bei abnormen Gährungsprozessen im Magen und bei einigen Infektionskrankheiten gegeben. Kleine Dosen werden lange Zeit gut vertragen, erst bei grösseren Dosen treten Störungen ein.

In der Technik benutzt man sie zu Glasuren, Emailleflüssen, künstlichen Edelsteinen, bei Bereitung des Flintglases, beim Eisenguss, zur Färbung des Goldes, zu Erzeugung grüner Weingeistflammen, zum Tränken der Kerzendochte (sie nimmt zu einer Kugel schmelzend die Asche des Dochtes auf), zur Darstellung von Manganoborat, welches als Siccativ gebraucht wird etc. Das mit Borsäure getränkte Baumwollen- und Leinengewebe verbrennt nicht mit Flamme.

Als Conservirungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel hat die Borsäure in den letzten Jahren ausserordentliche Verbreitung gefunden. Zahlreiche Conserve- und Präserve-Salze und Conservirungsflüssigkeiten enthalten freie Borsäure oder Borate als wesentlichen Bestandtheil. Ob der dauernde Genuss von Borsäure der Gesundheit förderlich oder schädlich ist, muss zur Zeit als eine noch offene Frage bezeichnet werden (Vergl. Bericht über d. VII. Versamml. der bayerischen Chem. 1889 S. 36—64).

Acidum carbolicum.

Karbolsäure; Phenylsäure; Phenylalkohol; Phenol; Monoxybenzol. Acidum phenicum; Acidum carbolicum crystallisatum. Acidum phenylicum Acide phénique; Acide phéneux; Acide carbolique; Hydrate de phényle; Alcool phénique; Alcool phénylique; Phénol. Phenol; Carbolic acid.

Farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige, dünne, lange, zugespitzte Krystalle oder eine weisse, krystallinische Masse. Karbolsäure schmilzt bei 40—42° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, siedet bei etwa 178—182°, verbrennt mit weisser Flamme und löst sich in 15 Theilen Wasser zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit auf; sie löst sich reichlich in Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und auch Natronlauge auf. 20 Theile Karbolsäure, in 10 Theilen Weingeist gelöst, geben mit 1 Theile Eisenchloridlösung eine schmutzig grüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser, bis zu 1000 Theilen, noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 Theil Karbolsäure in 50000 Theilen Wasser einen weissen, flockigen Niederschlag.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,1 g. Grösste Tagesgabe 0,5 g.

Geschichtliches. Im Jahre 1832 hatte Reichenbach das Kreosot aus Buchenholztheer dargestellt, welches sich schnell in den Arzneischatz einführte; 1834 schied Runge die ähnliche Karbolsäure aus Steinkohlentheer ab. Die Reindarstellung dieses Körpers gelang erst im Jahre 1840 dem franz. Chemiker Laurent, welcher ihn mit dem Namen Phenyloxydhydrat belegte. Runge nannte ihn Karbolsäure, weil er ein Destillat aus Kohle (*carbo*) war. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Lange Zeit hielt man Reichenbach's Kreosot und die Karbolsäure für identisch, und nannte die letztere zum Unterschiede von dem ersteren Steinkohlen-Kreosot. Erst in neuerer Zeit ermittelte man Reagentien, durch welche Kreosot und Karbolsäure unterschieden werden können, und Prof. Husemann in Göttingen hat das Verdienst, die Giftigkeit der Karbolsäure nachgewiesen und auch ein Gegenmittel des Giftes aufgefunden zu haben. Der Name Phenyl (Leuchtstoff) oder Phenol (Leuchtöl) ist dem griechischen *φαίνω, φαίνειν* (phäno oder phaino, phainein), leuchten, an's Licht bringen, und *ὕλη* (hylä), Stoff, Masse, — ol ist dem lateinischen *oleum* entnommen.

Vorkommen. Wöhler wies die Karbolsäure im Castoreum, Städler im Harne der Menschen, Pferde und Rinder, Reichenbach im stinkenden Thieröle nach. Sie entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen (nach Laurent), der Knochen, des Holzes, der Benzoë, wie E. Kopp fand, des Botanybayharzes (Harzes von *Xantorrhoea hastilis*), der Verbindungen der Salicylgruppe, der Chinasäure (nach Wöhler).

Karbolsäure entsteht bei vielen chemischen Processen z. B. beim Hindurchleiten von Weingeistdampf oder Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, bei der Destillation der Salicylsäure über Aetzkalk, beim Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit einem Ueberschuss von Aetzkali, bei der trocknen Destillation zahlreicher organischer Substanzen, z. B. der Brennstoffe etc. Die Darstellung geschieht im Grossen aus dem schweren Theeröl, welches in seiner Hauptmasse aus Karbolsäure besteht. Man vergl. auch unter *Acetum pyrolignosum* S. 20.

Darstellung. Wie unter *Acetum pyrolignosum* S. 20 angegeben, werden die Destillationsprodukte des Steinkohlentheer's und der ihm nahestehenden Substanzen z. B. der Braunkohle etc. in Leichtöl, Schweröl, und Grünöl geschieden. Die Karbolsäure ist nun sowohl im Leichtöl wie im Schweröl in erheblichen Mengen enthalten. Bei der

Destillation des Leichtöls enthält der sog. Nachlauf die Hauptmenge der Karbolsäure, bei der Destillation des Schweröls geht die Karbolsäure in den Vorlauf über. In den Theerdestillationen, welche Karbolsäure darstellen, wird ein Destillat, welches zwischen dem leichten und dem schweren Steinkohlentheeröl bei einer Temperatur zwischen 180 und 210° übergeht, das sogenannte Mittelöl oder Kreosotöl, gesammelt. Es enthält gewöhnlich 30—40 Proc. Phenole (Kreosotöl). Die Flüssigkeiten, welche bei 140 bis 180° und von 210—220° übergehen und circa 10—25 Proc. Phenole enthalten, kommen gewöhnlich, so wie sie sind, als rohe Karbolsäure in den Handel. Dieses Kreosotöl dient zur Verarbeitung auf Karbolsäure. Ausser Karbolsäure enthält das Kreosotöl auch Kresole, Xylenole, Naphthalin, basische Substanzen (wie Anilin und dessen Homologe), endlich färbende bez. theerartige Substanzen (die sog. Brandharze).

Die Reinigung stützt sich zunächst auf die Eigenschaft des Phenols, mit starken Basen salzähnliche Verbindungen einzugehen. Das rektificirte Kreosotöl wird in grossen Behältern mit Aetznatronlauge von nicht zu hoher Concentration durch eine geflügelte Rührvorrichtung gemischt und dabei durch Wasserdampf, welcher durch ein geschlossenes spiraliges Rohr durch den Boden des Behälters geleitet wird, erwärmt. Durch diese 1—2 Stunden dauernde Digestion wird die Bildung von Natriumkarbolat C_6H_5ONa oder Natriumphenylat befördert. Wesentlich ist es dabei, die genügende Menge Natronlauge und von einer solchen Verdünnung zuzusetzen, dass die Lösung des Natronkarbolats klar und nicht milchig hervorgeht. Eine zu concentrirte Lauge würde auch Naphthalin und andere neutrale Substanzen auflösen.

Nach einiger Zeit der Ruhe zieht man die Natriumkarbolatlösung, welche die untere Flüssigkeitsschicht bildet, in Bottiche ab, welche durch Einströmen von Wasserdampf heizbar sind. Hier giebt man nun zu der bis auf circa 90° warm erhaltenen Flüssigkeit unter Umrühren so viel frische dicke Kalkmilch hinzu, bis die Mischung weisslich und undurchsichtig zu werden anfängt. Dann erwärmt man über 12 Stunden weiter, während welcher Zeit sich an der Oberfläche der Kreosotlauge eine dichte rothe, mehr oder weniger schaumige Decke bildet, hauptsächlich aus Ausscheidungen von Kalk, Naphthalin, harzartigen Substanzen, Brandharzen bestehend. Nach dem völligen Erkalten wird diese Decke sorgfältig abgenommen. Durch den einströmenden Wasserdampf findet zwar eine Verdünnung der Kreosotlauge statt, es wird aber dadurch die Abscheidung des Naphthalins befördert.

Aus diesen Gefässen wird nun die Kreosotlauge in hölzerne hohe Fässer gegeben und hier mit einer nur geringen Menge Schwefelsäure von 1,5 spez. Gew. oder auch mit Salzsäure versetzt, wodurch Naphthalin, Brandharze und Kresol zunächst abgeschieden werden, welche sich in einer Schicht absondern und nach längerer Ruhe entfernen lassen. Von hier wird die Kreosotlauge möglichst klar in Bottiche abgezogen, um sie in denselben durch eine Schwefelsäure von 1,5—1,6 spec. Gew. soweit zu zersetzen, dass neutrales Natriumsulfat entsteht. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere ölige aus unreiner Karbolsäure, die untere aus einer concentrirten Natriumsulfatlösung besteht. Letztere wird, ehe sie erkaltet und krystallisirt, abgelassen und die erstere einige Male mit geringen Mengen kaltem Wasser durchrührt und gewaschen, dann aber aus einer schmiedeeisernen Blase rectificirt und die bei 180—200° übergehende Flüssigkeit besonders gesammelt. Was vor 180° destillirt, ist Wasser, welches nur kleine Mengen Karbolsäure enthält.

Hat das Kreosotöl oder Karbolöl nach dieser Behandlung noch den unangenehmen Geruch nach gewissen organischen Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelphenyl), so ist eine Behandlung mit Bleioxyd nothwendig. Man erhitzt das Karbolöl in einer Destillirblase oder einem anderen passenden Gefässe bis auf circa 100° und setzt allmählich unter Umrühren eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatronlauge hinzu, bis jener widrige Geruch verschwunden ist oder vielmehr, bis eine herausgenommene Probe des Karbolöls mit Weingeist verdünnt und mit Bleioxydätznatronlösung versetzt und aufgekocht, aufhört einen dunkelbraunen Bodensatz von Schwefelblei PbS abzuscheiden. Nach dieser Operation wird das in ein Decantirgefäss gebrachte und erkaltete Karbolöl mit soviel nur schwach verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Natrons und zur Fällung gelösten Bleioxyds erforderlich ist. Ein sehr geringer Säureüberschuss ist ohne Nachtheil. Nach mehrtägigem Absetzenlassen wird das Karbolöl klar abgezogen.

Die nun vom grössten Theile Wasser und auch von Schwefelverbindungen befreite Karbolsäure wird in eine kupferne Destillirblase gegeben und darin mit soviel fein zerriebenem Kaliumdichromat und einer zur Zersetzung des letzteren erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt, als nöthig ist, um die noch anhängenden färbenden und theerartigen Substanzen zu oxydiren und zu zerstören. 300—400 Th. der rohen Karbolsäure

erfordern circa 1 Th. Kaliumdichromat. Das Destillat wird fraktionirt. Es muss farblos sein, im andern Falle wird es zurückgegeben und der Schwefelsäure- und Kaliumdichromatzusatz gesteigert. Man lässt nun das Karbolsäuredestillat einige Wochen stehen, während welcher Zeit es sich nicht, oder mehr oder weniger färbt. Im letzteren Falle wird die Karbolsäure nochmals an Natron gebunden, durch Schwefelsäure abgeschieden, gewaschen, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, aber nur mit geringen Mengen dieser Substanzen, behandelt, destillirt, endlich aus Glasretorten rektificirt, in Gefässe gefüllt, darin in Räumen von 10 bis 5° Wärme langsam erstarren gelassen und der flüssige Theil sorgfältig von der Krystallmasse abgegossen. Auch durch Krystallisation bei + 1 bis 8° C. lässt sich die Karbolsäure reinigen und concentriren.

Laurent gehört das Verdienst, ein praktisches Verfahren zur Darstellung reiner Karbolsäure aufgefunden zu haben. Müller, Church u. A. haben dasselbe verbessert. Müller lässt z. B. durch Einwirkung der atmosphärischen Luft die Löslichkeit der Brandöle einschränken. Church löst die unreine krystallisirte Karbolsäure in 20 Th. Wasser. Was sich darin nicht löst, z. B. Kresol, Phlorol, Naphthalin etc. wird beseitigt und die wässrige Lösung mit Kochsalz gesättigt (ausgesalzen). Da Karbolsäure in Natriumchloridlösung nicht löslich ist, so scheidet sie sich aus und kann dann abgesondert der Rektification über Kalk unterworfen werden. Da der bis zu 185° übergehende Theil den Geruch der Geraniumblätter zeigt, so empfiehlt Church den Geruch der Karbolsäure durch Zumischung von 0,3 Proc. Geraniumöl zu verdecken.

Seit 1889 wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Karbolsäure künstlich dargestellt und unter dem Namen synthetische Karbolsäure in den Handel gebracht. Sie wird aus Benzol gewonnen. Zunächst stellt man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol unter sehr schwachem Erwärmen Benzolsulfosäure $C_6H_5 . SO_3H$ dar.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5 . SO_3H.$$

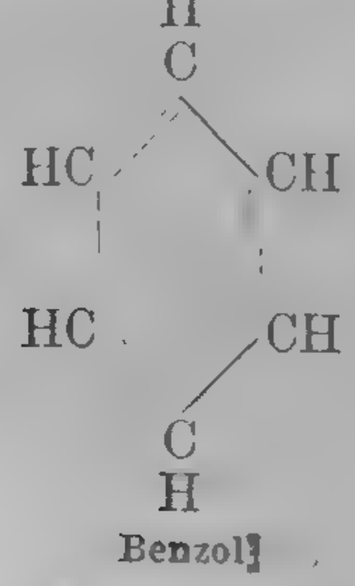
Die Benzolsulfosäure wird alsdann in ihr Kaliumsalz verwandelt und dieses mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Kalihydrat verschmolzen. Es bilden sich nun schwefligsaures Kalium und Phenolkalium

2 Mol. Benzolsulfosaures Kalium $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \left| \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix} \right. \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \left| \begin{matrix} OH^1) \\ OH \end{matrix} \right.$

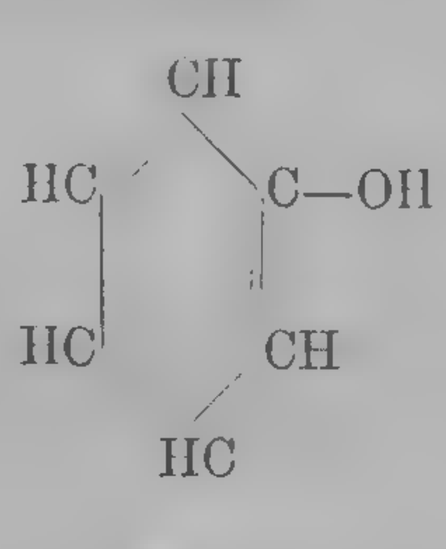
$$2\,[C_6H_5SO_3K] + 4\,KOH = 2\,H_2O + 2\,SO_3K_2 + 2\,C_6H_5OK.$$

Aus der Lösung des Phenolkaliums wird durch Salzsäure das Phenol in freiem Zustande abgeschieden $C_6H_5OK + HCl = KCl + C_6H_5 . OH$ und dieses dann durch Destillation gereinigt. Dieses Verfahren bietet die Gewähr, ein von den Homologen des Phenols (Kresolen, Xylenolen etc.) freies Präparat zu erlangen, da Benzol vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist und auch die Benzolsulfosäure durch Ueberführen in ihr Baryum- oder Kalksalz gut gereinigt werden kann.

Chemie. Die Karbolsäure oder das Phenol ist der Typus einer besonderen Klasse von organischen Verbindungen. Unter „Phenolen“ nämlich verstehen wir diejenigen Derivate des Benzols (und der ihm nahestehenden Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe), bei denen Hydroxylgruppen direkt am Benzolkern stehen. Die einfachste dieser Verbindungen ist nun die Karbolsäure $C_6H_5 . OH$, das Phenol *κατ' ἐξοχήν*, dessen Ableitung von Benzol sich aus nachstehendem Formelbild ergiebt.



Benzol



Phenol

Ist nur eine Hydroxylgruppe in den Benzolkern eingetreten, so ist das Phenol ein einatomiges oder einwerthiges, z. B.

[1]) Der Einfachheit halber sind hier nur 2 Mol. KOH in die Gleichung eingesetzt.

$C_6 H_5 . OH$ Karbolsäure, Phenol
$C_6 H_4 . CH_3 . OH$ Kresole
$C_6 H_3 (CH_3)_2 . OH$ Xylenole.

Sind jedoch mit dem Benzolkern zwei Hydroxylgruppen direkt verbunden, so sind die so entstandenen Phenole zweiwerthige oder zweiatomige, z. B.

$C_6 H_4 . (OH)_2$ Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon
$C_6 H_3 (CH_3) (OH)_2$ Orcin.

Stehen drei Hydroxylgruppen in direkter Bindung mit dem Benzolkern, so sind die Phenole dreiwerthige oder dreiatomige z. B.

$C_6 H_3 (OH)_3$ Pyrogallol, Phloroglucin.

Das Vorhandensein der Hydroxylgruppen haben die Phenole mit den Alkoholen gemeinsam, sie stehen thatsächlich auch den Alkoholen und zwar den tertiären Alkoholen theoretisch nahe. Sie unterscheiden sich jedoch von den Alkoholen dadurch, dass sie einen sauerern Charakter besitzen als diese, und das zeigt besonders die Neigung, sich mit Basen zu verbinden.

Die Phenole vereinigen sich nämlich mit starken Basen, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat zu salzartigen Verbindungen, welche „Phenolate“ genannt werden.

So verbindet sich die Karbolsäure mit Natronhydrat zu Phenolnatrium oder Natriumphenolat:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6 H_5 OH} + \underset{\text{Natronhydrat}}{Na OH} = H_2 O + \underset{\text{Phenolnatrium}}{C_6 H_5 . ONa}$$

Diese Phenolate sind zwar ziemlich leicht zersetzlich; sie werden durch sehr schwache Säuren, schon durch die Kohlensäure der Luft, unter Abspaltung der freien Phenole zerlegt, aber sie liefern durch Umsetzung mit anderen Metallsalzen Phenolate, in denen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe auch durch Schwermetalle ersetzt ist. So entsteht aus Quecksilberchlorid und Phenolnatrium das Quecksilberphenolat $Hg (C_6 H_5 O)_2$. Und diese Phenolate der Schwermetalle sind meist viel weniger zersetzlich, wenigstens der Kohlensäure gegenüber, als die Phenolate der Alkalien.

Das Wasserstoffatom in den Hydroxylgruppen der Phenole kann auch durch Alkyl-Radikale ersetzt werden; es entstehen dann Ester der Phenole z. B.

$C_6 H_5 OCH_3$ = Methylphenylester oder Anisol
$C_6 H_5 OC_2 H_5$ = Aethylphenylester oder Phenetol.

Ebenso können Säurereste an Stelle der Wasserstoffatome in die Hydroxylgruppen eintreten, z. B.

$C_6 H_5 O . CH_3 CO$ = Acetylphenol oder Essigsäurephenyläther
$C_6 H_5 O . C_6 H_5 CO$ = Benzoylphenol oder Benzoësäurephenyläther.

Endlich aber können auch die H-Atome in dem Benzolkern durch andere Gruppen ersetzt werden. So entstehen z. B. nach Ersetzung der H-Atome durch Halogene gechlorte, gebromte oder jodirte Phenole, z. B. Tribromphenol $C_6 H_2 Br_3 . OH$, durch Eintritt von Nitrogruppen die Nitrophenole, z. B. $C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ = Pikrinsäure; durch Ersetzung der H-Atome durch Sulfogruppen $SO_3 H$ entstehen Phenolsulfosäuren (Phenolsulfonsäuren) z. B. $C_6 H_4 (SO_3 H) . OH$ = Phenolsulfosäure; durch Eintritt von Amidogruppen werden Amidophenole gebildet, z. B. $C_6 H_4 (NH_2) . OH$. = Amidophenole.

Dabei ist folgende Regel zu merken: Sind die in den Benzolkern eines Phenoles eintretenden Gruppen negativer (saurer) Natur, so wird der saure Charakter des betreffenden Phenols gesteigert. Daher sind z. B. Tribromphenol und Trinitrophenol viel sauerere Verbindungen als das Phenol selbst; Pikrinsäure z. B. zerlegt mit Leichtigkeit kohlensaure Salze, was das Phenol nicht thut. Dagegen werden die saueren Eigenschaften des Phenole durch Eintritt positiver (basischer, z. B. NH_2) Gruppen abgeschwächt.

Von charakteristischen Reaktionen des Phenols sind folgende zu merken:

1. Die wässrige Lösung der Karbolsäure giebt mit wenig Eisenchlorid versetzt eine blauviolette Färbung, welche einige Zeit haltbar ist. Bei Zusatz von zuviel Eisenchlorid tritt eine Missfärbung ein; durch Zusatz von Salzsäure wird die Blaufärbung aufgehoben, bez. geht sie in Gelblich über.

2. Die ammoniakalische Lösung der Karbolsäure nimmt an der Luft allmählich blauschwarze Färbung (von Hager's Olfactorien her bekannt) an; lässt man zu der farblosen ammoniakalischen Lösung unter Umschütteln Bromdämpfe (nicht Tropfen von freiem Brom oder Bromwasser) zutreten, so entsteht eine schöne lasurblaue Färbung (Liebermann's Reaktion).

3. Die wässrige Lösung der Karbolsäure nimmt auf Zusatz von Millon's Reagens[1]) schön kirschrothe Färbung an. In verdünnten Lösungen entsteht die Färbung besonders beim schwachen Erwärmen.

4. Endlich verursacht Bromwasser in wässrigen Lösungen von Karbolsäure einen weissen, aus Tribromphenol bestehenden Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskope als aus spiessigen Krystallen bestehend erweist.

Im Uebrigen sind für die Erkennung der Karbolsäure der Geruch und ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften von Wichtigkeit, da die oben beschriebenen Reaktionen in grösserer oder geringerer Uebereinstimmung auch mit anderen Phenolen erhalten werden.

Eigenschaften. Die Karbolsäure bildet farblose, bis mehrere Centimeter lange, zugespitzte Krystalle, welche nach den Forderungen des Arzneibuches zwischen 40 und 42° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen, die bei 178—182° sieden soll. Entzündet verbrennt sie mit weisser Flamme. Hierzu ist zu bemerken, dass Karbolsäure nicht gerade leicht entzündlich ist. Man hüte sich jedoch, gelegentlich einmal die Karbolsäure im Standgefäss über direkter Flamme schmelzen zu wollen. Die Dämpfe der Karbolsäure nämlich sind ziemlich leicht entzündlich, und wenn das Standgefäss springt, so entzündet sich die Karbolsäure fast regelmässig und brennt dann sehr energisch weiter. Da hierbei sehr reichliche Mengen Karbolsäure auch unverbrannt sich verflüchtigen, so ist ein solches Vorkommniss auch in gesundheitlicher Hinsicht unangenehm. Die geschmolzene Säure erstarrt bei etwa 39,5° C. wieder zu langen, farblosen Krystallen. Werden jedoch der geschmolzenen Karbolsäure etwa 8 bis 10% Wasser zugefügt, so bleibt sie bei mittlerer Temperatur noch flüssig, wahrscheinlich, indem sich ein Karbolsäurehydrat $C_6H_5 . OH + {}^1/_2H_2O$ bildet. Ein Zusatz von 10% Alkohol zu der geschmolzenen Karbolsäure hat zur Folge, dass sie selbst bei — 10° C. noch flüssig bleibt. Der Geruch der Karbolsäure ist ein eigenthümlicher, nicht gerade unangenehmer. Derselbe lässt sich bei den festen Präparaten weniger gut feststellen, am besten geschieht dies mit der verdünnten wässrigen (2%) Lösung. Der Geschmack einer verdünnten wässrigen Lösung (1%) ist rauchartig, brennend, wobei die Zunge vorübergehend anästhetisch wird. Concentrirte Karbolsäure auf die Haut oder auf Schleimhäute gebracht, erzeugt Aetzungen, die Haut wird an den betreffenden Stellen weiss und nach einigen Tagen abgestossen.

Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Weingeist, Eisessig, Glycerin, ätherischen und fetten Oelen ist sie in jeder Menge klar mischbar, nicht mischbar dagegen mit Petroläther und Petrolbenzin. Ein Gehalt von 2% Wasser macht, dass die Mischung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff trübe ist und in der Ruhe Wassertropfen absondert. Die reine Karbolsäure ist bei 15° C. in 15 Th. Wasser klar löslich, andererseits bildet 1 Th. Wasser mit 5 Th. Karbolsäure eine klare Flüssigkeit oder 5 Th. Karbolsäure lösen 1 Th. Wasser. Sie ist ferner in Aetznatronlauge löslich, bildet überhaupt mit den Aetzalkalien alkalisch reagirende, sehr ätzende, krystallisirbare, in Wasser, Weingeist, theils auch in Aether lösliche Verbindungen, welche jedoch schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt und durch den Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung verändert werden. Aehnliche Verbindungen geht sie auch mit Calciumoxyd bez. mit Calciumhydroxyd ein, auch bildet sie durch doppelte Umsetzung Verbindungen mit schweren Metallen. Dagegen zersetzt sie die Carbonate der Alkalien und der alkalischen Erden nicht. Sie koagulirt ferner Eiweiss und bildet mit Leim eine klebrige, in Wasser unlösliche Verbindung. Mit conc. Schwefelsäure lässt sie sich ohne Färbung mischen; dabei bildet sich in der Kälte Orthophenolsulfosäure $C_6H_4(OH)\ SO_3H$ (1:2), in der Hitze dagegen Paraphenolsulfosäure $C_6H_4(OH)\ SO_3H$ (1:4).

---

[1]) Zur Darstellung von Millon's Reagens löst man metall. Quecksilber in gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure auf und mischt diese Lösung mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers.

Durch noch nicht genügend aufgeklärte Ursachen nimmt ursprünglich rein weisse Karbolsäure während der Aufbewahrung bisweilen eine mehr oder weniger röthliche Färbung an. Die einen schreiben dieselbe dem Einfluss des in der Luft enthaltenen Ammoniaks und des Ozons, auch der salpetrigen Säure zu, die andern machen Metalle oder Metalloxyde, welche während der Aufbewahrung mit der Karbolsäure in Berührung kommen, auch das Alkali des Glases dafür verantwortlich. Vielleicht wirken alle diese Ursachen zusammen!

Handelssorten. Die krystallisirte Karbolsäure wird gegenwärtig meist unter Angabe des Schmelzpunktes gehandelt. Die Preislisten führen auf: *Acidum carbolicum crystall.* 35—37° C. Ph. G. II; *Acidum carbolicum crystall.* 39—40° C. (= Phenol. absolut.) und zwar diese Sorte entweder in geschmolzenem Zustande oder in Form loser Krystalle. Endlich *Acidum carbolicum synthetic.* 40—42° C. Nach den klaren Forderungen des Arzneibuches ist zum medicinischen Gebrauche eine farblose krystallisirte Karbolsäure zugelassen, welche bei 40—42° C. schmilzt und sich in 15 Th. Wasser von 15° C. löst. Ob dieses Präparat direkt aus Steinkohlentheer oder aus Benzolsulfosäure dargestellt wurde, bleibt sich dabei völlig gleich. Bis auf weiteres jedoch dürfte den Anforderungen des Arzneibuchs die synthetische Karbolsäure und neben dieser das Phenol. absolut. in losen Krystallen entsprechen.

Die synthetische Karbolsäure besitzt nach Ohlmüller (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundh. Amt Bd. VI. 89) etwa den nämlichen Desinfektionswerth wie die Präparate aus Kohlentheer; auch soll die synthetische Karbolsäure bisweilen Rothfärbung während der Aufbewahrung erleiden. (Gehe's Bericht 1889.)

Prüfung. Die gegenwärtig an die Karbolsäure gestellten Anforderungen sind im Verhältniss zu denjenigen der Ph. G. II wesentlich erhöht. Die Ph. G. II schrieb eine farblose oder kaum röthliche, bei 35—44° schmelzende und in 18 Th. Wasser lösliche Karbolsäure vor und liess damit ein Präparat zu, welches geringe Mengen von Wasser, höheren Homologen des Phenols (Kresole) und färbende Verunreinigungen enthielt. Durch die Anwesenheit der Kresole wird der Schmelzpunkt der Karbolsäure herabgedrückt und die Löslichkeit in Wasser vermindert. Durch die Forderungen des Arzneibuchs: Farblosigkeit, Löslichkeit in Wasser 1:15 und Schmelzpunkt 40—42° ist das Verlangen gestellt, dass nur chemisch reine Sorten von Karbolsäure zur Verwendung gelangen dürfen, wie sie entweder durch synthetische Darstellung aus Benzolsulfosäure oder aus der Steinkohlentheer-Karbolsäure nur durch sehr sorgfältige Reinigung zu erzielen sind. Die von dem Arzneibuch gestellten Anforderungen sind:

1. Die Karbolsäure bilde farblose, eigenthümlich aber nicht unangenehm riechende, im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige Krystalle oder Krystallmassen. Damit ist gesagt, dass eine „röthliche" Karbolsäure einer Beanstandung zu unterliegen hat. Es muss nun abgewartet werden, ob es der Technik gelingen wird, eine unbedingt weiss bleibende Karbolsäure zu liefern. Bisher haben die Fabrikanten die Gewährleistung für Weissbleiben einfach ausdrücklich abgelehnt. Eine weitere Frage ist die, was zu machen ist, wenn die Karbolsäure einmal röthliche Färbung angenommen haben sollte. Bei grösseren Mengen wird es das Zweckmässigste sein, sie gegen eine kleine Entschädigung bei der in Frage kommenden Fabrik oder Handlung umzutauschen. Für kleinere Mengen ist empfohlen worden, der geschmolzenen Karbolsäure 8—10% Wasser zuzusetzen, die so erhaltene verdünnte Säure durch Abkühlen erstarren zu lassen und die röthliche Mutterlauge von den Krystallen abzugiessen. Dieses Verfahren kann ausnahmsweise einmal von Erfolg sein, für alle Fälle ist es jedoch nicht zu empfehlen, schon deshalb nicht, weil man dann gezwungen wäre, die Krystalle über Schwefelsäure zu trocknen.

Weit empfehlenswerther ist es, die Reinigung durch Destillation vorzunehmen, wie sie auch in chemischen Fabriken im gegebenen Falle durchgeführt wird. Zu diesem Zwecke benutzt man den unter *Acetanilidum* angegebenen einfachen

Apparat Fig. 2. Freilich wird eine solche Arbeit nur derjenige vornehmen können, der einiges Geschick und einige Erfahrung besitzt.

2. Sie schmelze bei 40—42° C. zu einer (farblosen) stark lichtbrechenden Flüssigkeit und siede bei 178—182° C. Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann entweder in der Weise erfolgen, dass man ein Thermometer in die im Schmelzen begriffene Karbolsäure, die noch erhebliche Mengen von Krystallen enthält, hineinsenkt, oder indem man aus einem Probirrohr nicht zu enge Schmelzröhrchen auszieht, die Karbolsäure hineinbringt, in der üblichen Weise das Röhrchen an einem Thermometer befestigt und das Schmelzen in einem erwärmten Medium beobachtet. Um Anziehen von Wasser während der Beobachtung zu vermeiden, kann man die Schmelzröhrchen nach dem Füllen nochmals capillar ausziehen. Uebrigens ist es erforderlich, die Karbolsäure vor der Schmelzpunktsbestimmung im Exsiccator zu trocknen, da schon ein geringer Wassergehalt den Schmelzpunkt der Karbolsäure um 1—2 Grade, z. B. von 40° auf 38° herabdrücken kann. Wird der Schmelzpunkt einer im Exsiccator getrockneten Karbolsäure unter 40° gefunden, so ist das ein Beweis, dass diese Karbolsäure Verunreinigungen, wahrscheinlich Kresole, enthält. In diesem Falle wird sie sich auch nicht in 15 Th. Wasser klar lösen. — 3. Sie löse sich in 15 Th. Wasser zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit auf. Man wird zweckmässig 1 gr Karbolsäure mit 15 gr Wasser übergiessen; unter sanftem Agitiren muss nach einiger Zeit klare Auflösung erfolgen. Tröpfchen, welche sich auch auf Zusatz von mehr Wasser nicht auflösen würden, könnten aus beigemengten Kohlenwasserstoffen bestehen, doch ist eine solche Verunreinigung bei einer den richtigen Schmelzpunkt zeigenden Karbolsäure höchst unwahrscheinlich. Präparate, welche mehr als 15 Th. Wasser zur Lösung erfordern, sind höchst wahrscheinlich durch Kresole verunreinigt. Die Forderung, dass die Lösung neutral reagiren solle, wird in den meisten Fällen kaum zu erfüllen sein. Sogar ausgekochtes destillirtes Wasser reagirt gegen empfindliches Lackmuspapier schwach sauer, und die Lösungen auch von reinster (synthetischer) Karbolsäure reagiren gewöhnlich deutlich sauer. Also hätte man diese Forderung überhaupt nicht stellen sollen. Sie ist unerfüllbar. — 4. 20 Th. Karbolsäure in 10 Th. Weingeist gelöst, geben mit 1 Th. Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser bis zu 1000 Th. noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Um diese Erscheinung, welche als Identitätsreaktion die Karbolsäure von ähnlichen Phenolen z. B. Kreosot unterscheidet, wird man sich zweckmässig an die vorgeschriebenen Verhältnisse halten und zwar 2 gr Karbolsäure in 1 gr Weingeist lösen, 2 Tropfen Eisenchloridlösung zufügen und nun auf 100 ccm verdünnen. Je reiner die Karbolsäure ist, desto schöner blau fällt der Farbenton aus. Durch Zusatz von Salzsäure geht die violette Färbung übrigens in Gelb über. Kreosot unter denselben Bedingungen behandelt giebt eine schmutzig bräunliche, trübe Flüssigkeit. — 5. Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 Th. Karbolsäure in 50 000 Th. Wasser einen weissen, flockigen Niederschlag. Diese Reaktion ist gleichfalls eine Identitätsreaktion. Von dem vorgeschriebenen Bromwasser ist so viel zuzusetzen, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt wird. Uebrigens erfolgt die Bildung des Niederschlags in so starker Verdünnung erst nach einiger Zeit, weshalb man diese Reaktion zweckmässig in einer concentrirteren (1:1000) Lösung vornehmen sollte. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus Tribromphenol $C_6H_2Br_3.OH$ und sieht makroskopisch allerdings flockig aus; unter dem Mikroskop jedoch lassen sich schon bei schwacher Vergrösserung schöne spiessige Krystalle erkennen.

Aufbewahrung und Dispensation. Die Karbolsäure soll vorsichtig, d. h. gesondert von den nicht stark wirkenden Arzneistoffen aufbewahrt werden. Eine vor Licht geschützte Aufbewahrung ist von dem Arzneibuch nicht vorgeschrieben, für grössere Vorräthe aber zu empfehlen, da die Lichtempfindlichkeit der Karbolsäure doch wohl nicht wegzuleugnen ist. Weshalb würden sonst die chemischen Fabriken blaue oder gelbe Gläser zum Abfüllen der Säure wählen?

In der Receptur wird die Karbolsäure in Form von wässrigen oder öligen Lösungen benutzt. Für die ersteren verwendet man meist die verflüssigte Karbolsäure, für die letzteren hält man zweckmässig ein Gemisch von gleichen Theilen Karbolsäure und Oel vorräthig. Man vergewissere sich stets, ob die Karbollösungen keine ungelöste Karbolsäure enthalten, welche unter Umständen heftig reizend wirken könnte. Sollte Karbolsäure in Substanz verschrieben werden, so ist das Glas mit einem Todtenkopf oder der Signatur Vorsicht! zu versehen und der Abholende auf die ätzenden und giftigen Eigenschaften des Präparates aufmerksam zu machen.

Pillen aus Karbolsäure werden am besten unter Zuhülfenahme von etwas Ungt. cereum mit indifferenten Pflanzenpulvern angestossen.

Wirkung und **Anwendung**. Karbolsäure hat stark fäulnisswidrige und gährungshemmende Eigenschaften, für niedere Organismen ist sie ein heftiges Gift. In reinem Zustande oder in concentrirter Lösung wirkt sie wie schon bemerkt ätzend auf die Haut und auf Schleimhäute. In stark verdünnter Lösung wirkt sie entzündungswidrig. Man benutzt daher äusserlich die Karbolsäure in den mannigfachsten Formen in der Wundbehandlung, namentlich nach dem früheren Verfahren von Lister; als Mund- und Gurgelwasser, zu Inhalationen, Waschungen, Ausspülungen der verschiedensten Körperhöhlen, zur Desinfektion der Hände, Instrumente und des Verband- und Nähmateriales. Bei Anwendung gegen Hautkrankheiten, Krätze, Flechten, auf Wunden, gegen Schlangenbiss, Insektenstiche, Ungeziefer etc. verwendet man eine Verdünnung von 1—3 Th. Karbolsäure auf 100 Th. Wasser, in Mundwässern, Gurgelwässern 1 : 200—250, zu Einspritzungen in die Harnröhre, zu Klystieren 1 zu 500—1000. Besteht das Vehikel aus Fett, so kann die Karbolsäuremenge vermehrt werden, z. B. in Salben gegen Flechten und andere Hautkrankheiten, 1 auf 20—30. Als Aetzmittel auf kleine Flächen wird sie mit der gleichen bis 5-fachen Menge Glycerin gemischt. Unter Karbolwasser, *Aqua carbolisata*, wird eine 3,3 procentige wässrige Phenollösung dispensirt und auch im Handverkauf abgegeben. Wenn die Karbolsäure auch in der Wundbehandlung gegenwärtig, zum Theil durch das Sublimat ersetzt ist, so ist sie doch dermalen noch das populärste aller Antiseptika geblieben. Ueber Resorption nach äusserer Anwendung s. weiter unten. Innerlich giebt man Karbolsäure bei abnormen Gährungserscheinungen im Magen und im Darm, bei Infektionskrankheiten und bei gewissen Formen von Diabetes. Die grösste **Einzelgabe ist = 0,1 gr, die grösste Tagesgabe = 0,5 gr.**

Die Karbolsäure ist ein sehr viel heftigeres Gift, als man wohl vielfach selbst in pharmaceutischen Kreisen annimmt. Sie wirkt, innerlich in grösseren Gaben gebraucht, auf das Centralnervensystem und führt schliesslich den Tod durch Respirationslähmung oder durch Herzlähmung herbei. Intoxikationen erfolgen jedoch nicht nur nach innerer, sondern auch nach äusserer Anwendung, und zwar erfolgt die Resorption der Karbolsäure nicht blos von den Schleimhäuten und Wundflächen aus, sondern auch durch die Haut. Die ersten Anzeichen für die stattgehabte Resorption der Karbolsäure bez. für eine Intoxikation sind: Schwindel, Kopfschmerz, Schwäche, Fröste; der Urin nimmt tintenartige Färbung an, die von den ausgeschiedenen Oxydationsprodukten der Karbolsäure herrührt. Als Gegenmittel reicht man, so lange die Karbolsäure noch im Magen vermuthet wird, Zuckerkalk (Husemann), falls sie schon in den Darm übergegangen ist, schwefelsaure Alkalien (Natr. sulfuric.), um die Bildung der nicht giftigen Phenylschwefelsäure $C_6H_5 . SO_4H$ im Darme zu befördern.

Die Ausscheidung des Phenols aus dem Organismus erfolgt zum Theil in der Form der schon erwähnten gefärbten Oxydationsprodukte; die Hauptmenge des Phenols wird, wenn genügend Sulfate im Darm vorhanden sind, als Phenylschwefelsäure $C_6H_5 . SO_4H$ (nicht zu verwechseln mit den Phenolschwefelsäuren $C_6H_4(OH)SO_3H$) ausgeschieden, worauf die Anwendung der Sulfate als Antidot gegründet ist.

Phenol findet ausser zu Desinfektionszwecken auch eine vielfache technische und chemische Verwendung z. B. bei der Darmsaitenfabrikation, Leimfabrikation, zur Darstellung der Salicylsäure, vieler Farbstoffe z. B. Phenylbraun, Phenylblau, Corallin, Aurin etc.

Ganz enorme Mengen werden seit Kurzem zur Fabrikation von Pikrinsäure [Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$] verbraucht, welche ihrerseits zur Darstellung der modernen Explosivstoffe dient.

Karbolsäurelösung. Unter diesem Namen ist unter den Reagentien eine wässrige Auflösung 1 + 19 aufgeführt.

Acidum carbolicum liquefactum.

Phenolum liquefactum s. liquidum. Verflüssigte Karbolsäure; Flüssiggemachte Karbolsäure; Flüssiges Phenol. Verflüssigte Phenylsäure.

100 Theile Karbolsäure werden bei gelinder Wärme geschmolzen und 10 Theile Wasser hinzugefügt. Klare, farblose, nach Karbolsäure riechende Flüssigkeit. 10 ccm dürfen nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser bei 15° nicht bleibend getrübt werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Das bis vor 7 Jahren in den Handel kommende Phenol war immer etwas wasserhaltig und bildete nach kurzer Zeit der Lagerung eine etwas schmierige krystallinische Masse, deren Abwägung immer, wenn auch nur geringe Schwierigkeiten machte. Aus diesem Grunde wurde in voriger Ph. das Vorräthighalten eines flüssigen Phenols vorgeschrieben. Inzwischen hat sich diese Mischung in der Praxis derartig bewährt, dass sie von dem Arzneibuch als selbstständiges Präparat beibehalten wurde.

Darstellung. Dieselbe geschieht einfach in der Weise, dass man eine bestimmte Menge Karbolsäure z.B. 1 Kilo durch Erwärmen auf 50—60° zum Schmelzen bringt, die geschmolzene Karbolsäure in einen tarirten Kolben giesst und nun den 10. Th. ihres Gewichtes an Wasser zusetzt. Um alle Ursachen, welche Färbung des Präparates bedingen könnten, auszuschliessen, setzt man ausgekochtes destillirtes Wasser hinzu und vermeidet während des Versuches das Hineinfallen von Staub. Das Schmelzen der meist in Originalflaschen vorhandenen Karbolsäure geschieht zweckmässig in der Weise, dass man nach dem Lüften des Stöpsels die mit einem Tuche umwickelte Flasche in ein Gefäss mit Wasser von 20—25° einsetzt und dieses nun langsam auf 50—60° erwärmt. Bei grösseren Flaschen von 2,5 und mehr Kilo Inhalt lässt man das Umwickeln mit dem Tuche fort und setzt dafür in das Wassergefäss einen Strohkranz ein, auf welchen des betreffende Gefäss gestellt wird. Ist das Glasgefäss mit dem meist metallenen Boden des benutzten Wasserbades in direkter Berührung, so kann leicht Springen der Flasche erfolgen.

Die Gewinnung einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Karbolsäure durch einen bemessenen Wasserzusatz beruht darauf, dass die Karbolsäure mit Wasser wahrscheinlich mehrere Hydrate bildet, welche eben bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind. Das eine, der Formel $C_6H_5.OH + {}^1/_2 H_2O$ entsprechende, würde sich aus 94 Th. Phenol mit 9 Th. Wasser oder auf 100 Th. berechnet, aus 100 Th. Phenol mit 9,575 Th. Wasser bilden. Wie man leicht sieht, ist dies in abgerundeten Zahlen die Vorschrift des Arzneibuches.

Mit der Bildung des Hydrates $C_6H_5.OH + 2H_2O$, welches auf 94 Th. Phenol =36 Th. Wasser oder auf 100 Th. Phenol = 38,2 Th. Wasser erfordert, scheint die Fähigkeit des Phenols, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur chemisch zu binden, erschöpft zu sein. S. w. unten.

Eigenschaften. Die verflüssigte Karbolsäure bildet eine farblose oder auch schwach gefärbte Flüssigkeit, vom Geruch und brennenden Geschmack des reinen Phenols und von 1,058—1,059 spec. Gewicht. Sie giebt mit einem gleichen Vol. Glycerin eine klare Mischung, mit einem doppelten Vol. Aether eine gleiche farblose, klare Mischung. Die Farben-Reaktionen mit Ferrichlorid in wässriger (violett) und in weingeistiger Lösung (schmutzig grünlich) stimmen mit denen des reinen Phenols überein, ebenso erzeugt Bromwasser in der verdünnten wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag. Bei Temperaturen unter + 8° C. erstarrt das verflüssigte Phenol krystallinisch.

Bisweilen allerdings kann die verflüssigte Karbolsäure auch noch bei etwas niedrigerer Temperatur flüssig bleiben, alsdann genügt aber in der Regel die geringste Erschütterung, um sie augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen.

Mit der atmosphärischen Luft längere Zeit in Berührung, nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit trotz aller Vorsicht bisweilen eine rothbräunliche Farbe an. Ob das flüssige Phenol dann noch dispensirt oder zu pharmaceutischen Arbeiten Verwendung finden darf, ist genau genommen zu verneinen, doch wäre es zu farbigen Mischungen noch verwendbar, weil eine mässige röthliche oder rothbräunliche Färbung auf die Wirkung des Phenols ohne jeden Einfluss ist.

Lässt man übrigens eine mit röthlich gewordenem Phenol dargestellte, wässrige Auflösung (*Aqua carbolisata*) der Karbolsäure einige Zeit stehen, so scheidet sich der Farbstoff zum grössten Theile ab und man erhält durch Filtration eine annähernd farblose Lösung.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt, dass die verflüssigte Karbolsäure klar und farblos sei. Ob eine wirklich reine, d. h. bei 40—42° schmelzende Karbolsäure zur Darstellung benutzt wurde, lässt sich bei diesem Präparat nicht mehr feststellen. Die Gehaltsbestimmung, welche nach Ph. G. II durch die mit Hilfe der Maassanalyse zu erfolgende Ueberführung in Tribromphenol ausgeführt werden sollte, ist erheblich vereinfacht worden. Das Arzneibuch schreibt vor: 10 ccm der verflüssigten Karbolsäure dürfen nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser bei 15° nicht bleibend getrübt werden. Die Ausführung der Bestimmung würde in der Weise vorzunehmen sein, dass man in ein dünnwandiges Kölbchen mit der nöthigen Vorsicht 10 ccm der auf 15° C. temperirten Säure hineinpipettirt und nun aus einer Bürette 2,3 ccm des gleichfalls auf 15° temperirten Wassers hinzufliessen lässt. Nach dem Umschwenken muss die milchig gewordene Flüssigkeit klar werden und auch klar bleiben, wenn sie wieder auf 15° gebracht wird. Es ist nothwendig, hierbei die Temperatur zu berücksichtigen, da bei niedrigerer Temperatur auch bei einer probehaltigen Säure durch die zugesetzten 2,3 ccm Wasser Trübung erfolgen kann, während andererseits bei höherer Temperatur — die Erwärmung durch die Handwärme ist genügend — mehrere $^1/_{10}$ ccm Wasser mehr ohne Trübung aufgenommen werden können.

Diese Prüfung der Karbolsäure beruht auf der schon erwähnten Bildung des Hydrates $C_6H_5 . OH + 2H_2O$. — In 10 ccm *Acid. carb. liquef.* sind rund 9,1 gr Phenol und 0,9 gr Wasser enthalten, so dass 9,1 gr Phenol 0,9 + 2,3 gr., also zusammen 3,2 gr Wasser ohne Trübung bei 15° aufzunehmen vermögen. Auf 100 Th. umgerechnet würde dies sein: 100 Th. Phenol müssen nach der angegebenen Prüfung mit 35,2 ccm Wasser sich klar mischen lassen.

Fällt die Mischung unter den angegebenen Bedingungen trübe aus, so ist das ein Beweis, dass das Präparat bereits mehr Wasser enthält, als es enthalten darf. Einem geringen Wassergehalte des zur Darstellung verwendeten Phenols ist durch die gewählten Zahlen bereits Rechnung getragen. Vergl. über diese von Salzer vorgeschlagene Prüfung auch Pharm. Ztg. 1886 S. 10.

Aufbewahrung. Vorsichtig, in der Reihe der stark wirkenden Arzneimittel; grössere Vorräthe zweckmässig auch vor Licht geschützt. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes soll nicht unter + 10° C. herabsinken, anderenfalls kann Erstarren des Präparates erfolgen.

Anwendung. Die verflüssigte Karbolsäure wird hauptsächlich als Receptur-erleichterung zur Darstellung von wässrigen und spirituösen Lösungen der Karbolsäure, von Salben und ähnlichen Arzneiformen benutzt. Bezüglich der Dosirung und Abgabe gilt für sie das unter *Acidum carbolicum* Gesagte.

Acidum chromicum.

Chromsäure; Chromsäureanhydrid; Chromtrioxyd; Acide chromique; Chromic acid.

Dunkelbraunrothe, stahlglänzende Krystalle, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt Chromsäure Chlor.

Die wässrige Lösung der Chromsäure (1 = 100), mit Salzsäure versetzt, darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand darf an Wasser nichts abgeben. Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Im Jahre 1797 wurde die Chromsäure von dem französischen Chemiker Vauquelin entdeckt, jedoch erst Berzelius wies die chemische Zusammensetzung nach.

Darstellung. Die Chromsäure der Ph. G. II wurde in der Weise gewonnen, dass man eine conc. Lösung von Kaliumdichromat mit conc. Schwefelsäure zersetzte und die sich ausscheidenden Krystalle von Chromsäure auf porösen Unterlagen von dem grössten Theile der anhaftenden Schwefelsäure befreite. Die so gewonnenen Präparate enthielten erhebliche Mengen von Schwefelsäure und waren aus diesem Grunde äusserst hygroskopisch. Eine von Schwefelsäure freie Chromsäure, wie sie das Arzneibuch verlangt, wird in folgender Weise gewonnen: 1. Eine Lösung von 2 Th. Kaliumdichromat in 20 Th. Wasser scheidet nach dem Vermischen mit 10 Th. Schwefelsäure im Verlaufe von 24 Stunden lange, fast demantglänzende Nadeln von Chromsäure aus. Man sammelt dieselben in einem cylindrischen, unten verengten Gefässe auf einer Platte von künstlichem Bimstein, befreit sie durch Anwendung der Wasserluftpumpe von der anhaftenden Mutterlauge und wäscht sie mit concentrirtester Salpetersäure (1,46 spez. Gew.), die aber durch Untersalpetersäure nicht gefärbt sein darf, vor der Wasserluftpumpe so lange aus, bis keine Spur von Schwefelsäure mehr vorhanden ist. Wird dann ein trockner Luftstrom durch das Gefäss unter Erwärmen auf 60—80° C. gesogen, so erhält man die Säure frei von allen Verunreinigungen in trocknen, grossen glänzenden Krystallen. (Bunsen.) 2. Man verfährt auch noch wie folgt: 10 Th. Kaliumdichromat werden in der Siedehitze in 17 Th. Wasser gelöst und die auf mittlere Temperatur erkaltete Lösung mit 25 Th. conc. Schwefelsäure zerlegt. Beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in carmoisinrothen Krystallen ab, welche aber mit grosser Hartnäckigkeit Schwefelsäure zurückhalten. Man giesst die Flüssigkeit ab, bringt die Chromsäurekrystalle in einen Glastrichter, welcher mit Glaswolle geschlossen ist und hält den Trichter bedeckt, oder man vertheilt die Krystalle auf einen porösen Thonteller (im Nothfall einen reinen Dachziegel), über welchen man eine Glasglocke stellt, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Wenn die Krystalle auf diese Weise von dem grössten Theile der anhängenden Mutterlauge befreit sind, löst man sie in 3 Th. Wasser und setzt dieser Lösung etwas Baryumchromat hinzu, welches seine Chromsäure soweit abgiebt, als sein Baryum dazu Gelegenheit findet, sich mit gegenwärtiger Schwefelsäure zu verbinden und unlösliches Baryumsulfat zu bilden. Ein kleiner Baryumchromatüberschuss schadet nicht, da auch dieses Salz kaum in Wasser löslich ist. Die Chromsäurelösung wird durch mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen Sand oder durch Glaspulver filtrirt und durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die Verwendung einer so überaus grossen Menge Schwefelsäure ist bei der Abscheidung der Chromsäure aus zwei Gründen nothwendig. Erstens dient sie zur Zersetzung des Chromates und zweitens als wasserentziehende Substanz, denn im anderen Falle, bei Verwendung von weniger Schwefelsäure, würde die bei Schwefelsäuregehalt sehr hygroskopische Chromsäure nicht herauskrystallisiren.

Chemie. Die Bezeichnung des Präparates als „Chromsäure“ ist streng genommen ungenau. Der Zusammensetzung CrO_3 entsprechend ist die Verbindung vielmehr als Chromtrioxyd (Cr_2O_3 wird Chromsesquioxyd genannt) oder als Chromsäureanhydrid zu bezeichnen.

Das diesem Anhydrid entsprechende Chromsäurehydrat CrO_4H_2 ist nicht bekannt (Moissan will es einmal dargestellt haben; Ann. Chim. Phys. [6.] 5. 570), doch ist es wahrscheinlich, dass es in der wässrigen Auflösung des Chromsäureanhydrides

enthalten ist. Beim Verdunsten derselben erhält man jedoch stets direkt das Anhydrid CrO_3. Bei der Darstellung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure sollte man erwarten, die freie Chromsäure CrO_4H_2 oder die Dichromsäure $Cr_2O_7H_2$ zu erhalten. Da aber beide Säuren nicht existenzfähig sind, so spalten sie Wasser ab und man erhält direkt das Anhydrid. Der Vorgang lässt sich wie folgt interpretiren:

$Cr_2O_7K_2$	+	$2H_2SO_4$	=	$2KHSO_4$	+	$2CrO_3$	+	H_2O
Dichromsaures Kali		Schwefelsäure		Saures Kaliumsulfat		Chromsäureanhydrid		Wasser

Die Salze der Chromsäure leiten sich entweder von der normalen Chromsäure CrO_4H_2 oder von Polychromsäuren ab, deren praktisch wichtigste die Pyro- oder Dichromsäure $Cr_2O_7H_2$ ist. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, diejenigen der alkalischen Erden (mit Ausnahme des Calciumchromates) und der Schwermetalle sind in Wasser schwerlöslich bez. unlöslich.

Das Chromsäureanhydrid (die Chromsäure des Arzneibuchs) hat das Bestreben, unter günstigen Umständen die Hälfte seines Sauerstoffes abzugeben und in Chromoxyd überzugehen $2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$. Aus diesem Grunde wirkt es als höchst energisches Oxydationsmittel. Diese Abgabe von Sauerstoff findet statt:

1. Beim Erhitzen der wasserfreien Chromsäure auf 250° und darüber hinaus.
2. Beim Erhitzen der Chromsäure mit Schwefelsäure

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3O.$$

3. Beim Erhitzen der Chromsäure mit Salzsäure

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2,$$

wobei jedoch nicht Sauerstoff, sondern die 3 O-Atomen äquivalente Menge Chlor $= 3Cl_2$ frei wird.

4. Wenn Chromsäure mit leicht oxydirbaren unorganischen (SO_2, SH_2) oder organischen Substanzen z. B. Alkohol, Aether u. a. m. in Berührung kommt.

An Stelle der Chromsäure selbst werden, wenn Oxydationswirkungen beabsichtigt sind, in der Regel die wohlfeileren Lösungen von Kaliumdichromat + Schwefelsäure verwendet. In beiden Fällen zeigt sich die Abgabe von Sauerstoff daran, dass die gelbrothe Farbe der Chromsäure in die grüne oder violette des Chromoxydes und seiner Salze übergeht.

Eigenschaften. Die reine Chromsäure des Arzneibuchs bildet dunkelbraunrothe, stahlglänzende, an der Luft beständige Krystalle, welche sich in Wasser und verdünntem Weingeist mit rother Farbe lösen, beim Erhitzen, wobei die rothe Farbe fast in Schwarz übergeht, schmelzen und bei einer Hitze von etwa 300° in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Spec. Gew. 2,8. Oxydirbare unorganische und organische Substanzen reduciren sie, besonders in der Wärme, zu Chromoxyd, weshalb man Chromsäurelösungen auch nicht durch Papier filtriren darf. Die Reaktion ist oft sehr heftig, so dass z. B. absoluter Weingeist oder Aether, in wenigen Tropfen auf zerriebene erwärmte Chromsäure gebracht, sich entzünden. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt sie Sauerstoff, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor. Schüttelt man die wässrige Lösung der Chromsäure mit etwas Wasserstoffsuperoxyd und Aether, so färbt sich die Mischung tiefblau, und der Aether scheidet sich von der wässrigen Flüssigkeit tiefblau gefärbt ab. Der blaufärbende Körper wird von Einigen für Ueberchromsäure (Cr_2O_7), eine sehr unbeständige Oxydationsstufe des Chroms, von Moissan für eine Verbindung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd der Formel $CrO_3 . H_2O_2$ gehalten.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt abweichend von der Ph. G. II, welche eine schwefelsäurehaltige Chromsäure recipirt hatte, eine reine Chromsäure; die Reinheit der letzteren ergiebt sich aus folgenden Prüfungen: 1. Die Chromsäure bilde dunkelbraunrothe, stahlglänzende, nicht hygroskopische Krystalle. Die früher officinellen, carmoisinrothen, hygroskopischen Krystalle enthielten grosse Mengen Schwefelsäure und waren deshalb hygroskopisch. — 2. Die wässrige Lösung der Chromsäure (1 = 100) muss klar sein und darf, mit Salzsäure versetzt, durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Man nehme eine Auflösung von 0,1 g Chromsäure in 10 ccm Wasser, füge 15—20 Tropfen Salzsäure und 5—6 Tropfen Baryumnitratlösung hinzu. Es darf binnen 1 Minute kein

weisser Niederschlag von Baryumsulfat entstehen, andernfalls wäre Schwefelsäure zugegen. Diese Reaktion beruht darauf, dass chromsaures Baryum durch Salzsäure wieder zu Chromsäure und Baryumchlorid gelöst wird, sich also in genügend salzsaurer Lösung überhaupt nicht bilden kann, während die Entstehung von Baryumsulfat durch Anwesenheit freier Salzsäure bekanntlich nicht gehindert wird. Würde man der klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit etwas Natriumacetat zusetzen, so würde die Ausscheidung von citronengelbem Baryumchromat erfolgen. Um Täuschungen zu entgehen, sei man mit dem Zusatz der Reagentien (Salzsäure und Baryumnitrat) nicht zu verschwenderisch, da bei Zusatz von zu viel Salzsäure ein weisser Niederschlag von Baryumnitrat entstehen könnte, der sich allerdings in einer entsprechenden Menge Wasser wieder auflösen würde. — 3. Der nach dem Glühen hinterbleibende Rückstand darf an Wasser nichts abgeben. Man bringe 0,5—1,0 g Chromsäure in ein Porzellanschälchen oder -tiegelchen und erhitze zunächst schwach. Bei 190—200° beginnt die Säure zu einer schwarzrothen Flüssigkeit zu schmelzen. Ueber 250° hinaus erhitzt beginnt die Abgabe von Sauerstoff. Wenn dieselbe beendet ist, erhitzt man den jetzt aus in Wasser völlig unlöslichem Chromoxyd bestehenden grünen Rückstand noch kurze Zeit bis zur Rothgluth. Nach dem Erkalten zieht man den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt ab. Das Filtrat muss farblos sein (Gelbfärbung könnte von Kaliumdichromat herrühren) und beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterlassen. — Will man den Glührückstand gewichtsanalytisch kontroliren, so muss 1 g Chromsäure 0,76 bis 0,761 g Chromoxyd hinterlassen.

Aufbewahrung. Da die Chromsäure durch viele organische Substanzen, zu denen auch Kork gehört, reducirt wird, so muss sie in mit Glasstopfen verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt werden. In diesen hält sich das Präparat des Arzneibuchs ganz vorzüglich. Man versäume niemals, nach erfolgtem Gebrauche Hals und Stopfen des Gefässes mit Filtrirpapier auszuwischen, da die Chromsäure zum Verkitten der Glasgefässe neigt. Wegen ihrer sonstigen Eigenschaften muss sie in der Reihe der starkwirkenden Arzneistoffe d. h. vorsichtig aufbewahrt werden.

Das Abwägen von Chromsäure geschieht zweckmässig auf einer Wage mit Porzellanschalen, bei grösseren Mengen in einem tarirten Porzellanschälchen. Dem Vorräthighalten einer 50procentigen Chromsäurelösung, wie sie Ph. G. II ausdrücklich gestattete, steht auch nach der Fassung des Arzneibuches nichts im Wege.

Anwendung. Chromsäure findet ausschliesslich und zwar immerhin nur selten örtliche Anwendung als Aetzmittel. Die Aetzwirkung beruht auf den Eiweiss koagulirenden und oxydirenden Eigenschaften der Chromsäure. In 1—2 Th. Wasser gelöst dient sie als Aetzmittel bei Leichdornen, Condylomen, Warzen und schwammigen Excrescenzen; in 4—6 Th. Wasser gelöst wirkt sie mehr austrocknend und adstringirend, indem sie nur eine Schrumpfung der thierischen Faser veranlasst. Die mit der concentrirten Säurelösung betupften Stellen färben sich dunkelbraun, später bildet sich ein blauschwarzer trockner Schorf, der nach Verlauf von 2—3 Tagen abfällt und eine in zwei Tagen in Granulation übergehende Wundfläche hinterlässt. In circa 10—15 Th. Wasser gelöst fördert die Chromsäure besonders die Vernarbung. Die örtliche Anwendung der Chromsäure kann, wenn Resorption eingetreten ist, Vergiftungssymptome verursachen und Erbrechen, Diarrhoe und Collaps herbeiführen. Als Gegengift der innerlich in die Verdauungswege eingeführten Chromsäure gelten Kalkwasser, Eiweisslösung, Milch und Zuckerkalk.

Da die Chromsäure Albumin koagulirt und verhärtet, so dient die 5—10 procentige Lösung zum Conserviren anatomischer Präparate.

Rosshändler benutzen die Chromsäure zum Färben der Haare der Pferde. Auch wird sie zum Färben und Beizen des Holzes, der Gewebe und Gespinnste benutzt. Letztere sind leicht entzündlich, so wie die mit Pikrinsäure tingirten. Ein auffallender Funken genügt, sie schnell unter Verglimmen zu vernichten.

Acidum citricum.

Citronensäure; Acide citrique; Acide du citron; Citrate normal; Citric acid.

Farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei geringer Wärme verwittern, bei höheren Wärmegraden schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Theil der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Theile Wasser, 1 Theil Weingeist oder etwa 50 Theile Aether.

1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) bleibt beim Vermischen mit 40—50 ccm Kalkwasser klar, lässt aber, eine Minute lang gekocht, einen flockigen, weissen Niederschlag fallen, welcher beim Abkühlen (in verschlossenem Gefässe) sich innerhalb 3 Stunden vollständig wieder löst. — 1 g Citronensäure, in einem mit Schwefelsäure gereinigten Mörser mit 10 ccm Schwefelsäure zerrieben und in ein Probirrohr gebracht, darf, während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, nur eine gelbe, nicht braune Farbe hervorrufen. — Die wässerige Lösung der Citronensäure (1 = 10) werde weder durch Baryumnitrat-, noch durch Ammoniumoxalatlösung, noch auch, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. — 0,5 g der Säure, bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Geschichtliches. Die Citronensäure wurde zuerst von Scheele (1784) im Citronensaft entdeckt und als eine besondere Säure unterschieden, ihre Tribasicität erkannte Liebig im Jahre 1837; die Constitutionsformel wurde durch die von Grimaux und Adam durchgeführte Synthese (s. unten) sichergestellt.

Vorkommen. Die Citronensäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt theils frei, theils gebunden an Kali, Kalkerde, Magnesia, gewöhnlich begleitet von Weinsäure, Aepfelsäure und anderen Säuren vor. In grösster Menge ist sie in fast allen sauren Früchten, z. B. in den Citronen und Pomeranzen, in den Früchten von *Prunus Padus*, *Vaccinium Vitis Idaea*, Tamarinden etc. enthalten. Man hat sie auch in den Kaffeebohnen, den Eicheln, in der Runkelrübe, dem Topinambur und anderen Wurzeln, in Zwiebeln, den Fruchtschalen der Wallnuss, in sehr vielen Kräutern (Tabak, *Asperula odorata*, *Convallaria*, *Ledum palustre* etc.), selbst in Pilzen und in der Kuhmilch angetroffen.

Darstellung. Das Rohmaterial ist gegenwärtig ausschliesslich der Saft der nicht völlig reifen Citronen, welcher etwa 6—7% Citronensäure, 5—6% Alkohol[1]), 0,5% anorganische Salze und 86—87% Wasser und Extraktivstoffe enthält. Der geschätzteste Saft ist der von Jamaica, ihm nahe kommt der von Neapel, als geringer gelten der von Messina und der von Palermo. Der Saft wird entweder an Ort und Stelle verarbeitet oder in concentrirtem Zustande, mit etwa 25% Säuregehalt, oder in Form von citronensaurem Calcium verschickt. Die Darstellung erfolgt noch genau nach dem von Scheele angegebenen Princip dadurch, dass man durch Sättigen mit Kalkcarbonat in der Siedehitze unlösliches Calciumcitrat niederschägt und dieses durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Der aus den (unreifen bez. unverkäuflichen) Citronen durch Pressen erhaltene Saft ist trübe und enthält beträchtliche Mengen Zucker, Gummi, Schleim, welche oben unter „Wasser und Extraktivstoffe“ einbegriffen sind. Er geht freiwillig in Gährung über, wodurch der Zucker in Alkohol (s. vorher) umgewandelt wird und die trübenden Stoffe zum grössten Theil ausfallen. Der klare blanke Saft wird nun zur Ausscheidung von Eiweissstoffen aufgekocht und nach dem Absetzen klar abgezogen.

Der geklärte Citronensaft kommt jetzt in grosse, mit Blei ausgekleidete Bottiche mit einem ebenfalls mit Blei bekleideten Rührwerk, in welchen er durch Einleiten von

---

[1]) Der Alkohol ist erst nach der Gährung vorhanden.

Wasserdampf bis zum Sieden erhitzt werden kann. In den kochend heissen Saft wird mit Wasser angerührte Schlämmkreide bis zur völligen Abstumpfung der Säure allmählich eingetragen. Die bis dahin gerührte Flüssigkeit überlässt man nun eine kurze Zeit hindurch der Ruhe, zieht dann die über dem als Bodensatz abgelagerten Kalkcitrat befindliche klare Flüssigkeit ab, wäscht das Kalkcitrat mit heissem Wasser aus und zersetzt es in demselben Bottich unter Bewegung des Rührwerkes mit soviel conc. Schwefelsäure, als man Kreide zur Sättigung verwendet hatte. Die Schwefelsäure ist hierzu mit 5 Th. Wasser verdünnt. Einen geringen Schwefelsäureüberschuss wendet man absichtlich an, weil eine Citronensäurelösung, welche Calciumcitrat enthält, äusserst schwierig Säurekrystalle absondert oder gar nicht krystallisationsfähig ist. Bei zu grossem Ueberschuss von Schwefelsäure könnte beim Eindampfen Verkohlung eintreten.

Aus den Bottichen lässt man die aus Calciumsulfat und Citronensäurelösung bestehende dickliche Flüssigkeit auf ziemlich grosse leinene Kolatorien ausfliessen. Auf diesen wird das Calciumsulfat durch Aufgiessen von kaltem Wasser ausgelaugt. Die ablaufenden dünneren Citronensäurelösungen werden zum Auslaugen anderer Calciumsulfatmassen wieder verbraucht, die concentrirtere Citronensäurelösung aber in Abdampfcisternen, welche mittels Wasserdampfes durch ein Bleiröhrensystem heizbar sind, bis zum Erscheinen des Krystallhäutchens eingedampft und dann in die Krystallisirgefässe gebracht. Durch Umkrystallisiren werden die Citronensäurekrystalle farblos gemacht, auch wohl die gefärbte Säurelösung mit gereinigter Thierkohle behandelt. Alle hierbei verwendeten Gefässe sind bleierne, daher es nicht auffallen kann, wenn die käufliche Säure durch kleinere oder grössere Spuren Blei verunreinigt ist. Citronensaft liefert 6—6,5% reine Citronensäure oder 1000 kg Citronensaft 60—65 kg krystallisirte Citronensäure.

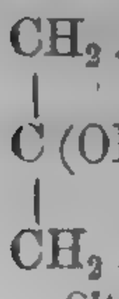
Die zum medizinischen Gebrauch dienende bleifreie Citronensäure muss unbedingt in Porzellan- oder Thongefässen umkrystallisirt worden sein.

Die Darstellung der Säure aus Johannisbeeren, welche ungefähr 1—1,3 Proc. Citronensäure ausgeben, ist nur unter besonderen localen Verhältnissen von Vortheil. Sie gleicht im Ganzen derjenigen aus Citronensaft, es müssen aber Zucker und Schleimstoffe des Johannisbeersaftes durch eine vorangehende weingeistige Gährung zerstört werden. Der Weingeist wird nach der Gährung durch Destillation abgesondert.

Von Graeger wurden die Preisselbeeren (Früchte von *Vaccinium Vitis Idaea* Linn.) als ein sehr werthvolles Citronensäurematerial empfohlen. Der Gerbstoff des Saftes wird mit Leim gefällt und der geklärte Saft dann mit Kalkerde neutralisirt, zum Kochen erhitzt, das dadurch sich abscheidende Calciumcitrat gesammelt und daraus durch Schwefelsäure die Citronensäure abgetrennt etc. Die Ausbeute aus den Preisselbeeren beträgt 1—1,2 Proc.

Die Darstellung der Citronensäure durch Sättigen des Citronensaftes mit Baryumcarbonat und durch Zersetzung des Baryumcitrates mittels Schwefelsäure, wie sie von Kuhlmann empfohlen ist, hat keinen Eingang gefunden und ist nirgends im grösseren Maassstabe zur Ausführung gekommen.

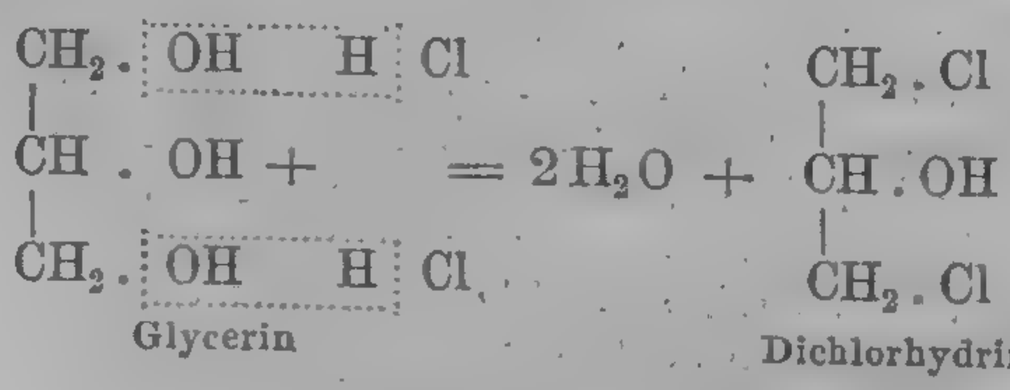
Chemie. Die Zusammensetzung der wasserfreien Citronensäure (s. w. u.) ist $= C_6H_8O_7$; ihre Constitutionsformel ist nach ihren Zersetzungen und der erfolgreich durchgeführten Synthese:



Citronensäure

Darnach ist die Citronensäure als „Oxytricarballylsäure“ aufzufassen und steht zum Aceton und zum Glycerin in nahen Beziehungen.

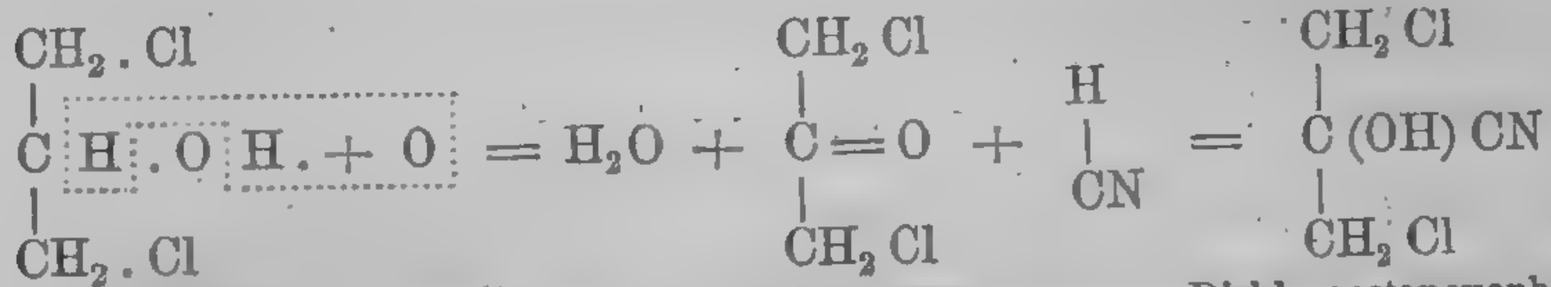
Synthese[1]). Durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorphosphor auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin.



Glycerin — Dichlorhydrin

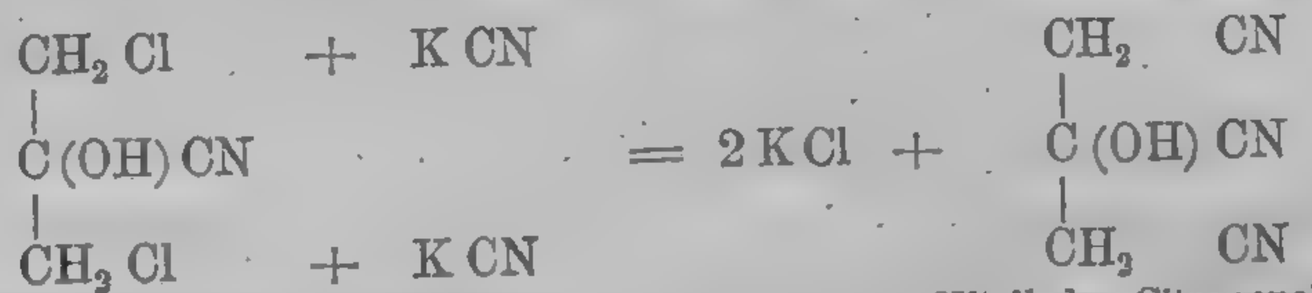
[1]) Der Verlauf der Reaktion ist des besseren Verständnisses wegen etwas vereinfacht.

Durch Oxydation wird das Dichlorhydrin in Dichloraceton umgewandelt und dieses durch Einwirkung von conc. Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin übergeführt.



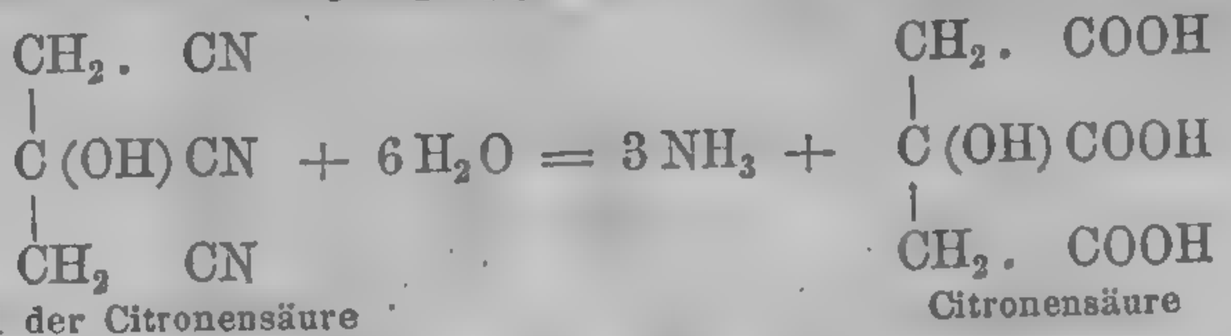
Dichlorhydrin — Dichloraceton — Dichloracetoncyanhydrin

Durch Einwirkung von Cyankalium werden die beiden Cl-Atome des Dichloracetoncyanhydrins durch Cyan-Gruppen ersetzt; man erhält so das Nitril der Citronensäure.



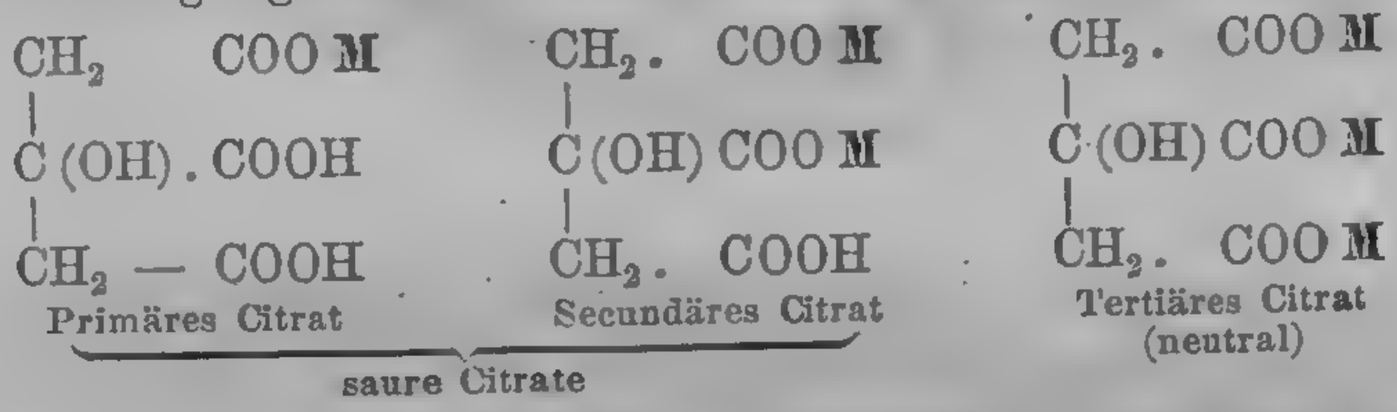
Dichloracetoncyanhydrin Cyankalium — Nitril der Citronensäure

Aus dem Nitril der Citronensäure entsteht durch Kochen mit Salzsäure freie Citronensäure, indem die drei Cyangruppen in drei Carboxylgrupen übergeführt werden.



Nitril der Citronensäure — Citronensäure

Aus der Constitutionsformel geht hervor, dass die Citronensäure drei Carboxylgruppen besitzt; sie ist daher auch eine dreibasische Säure. Sie liefert daher drei Reihen von Salzen, primäre, secundäre und tertiäre, welchen nachstehende typische Formeln zu Grunde gelegt werden können, wenn M ein einwerthiges Metallatom ist.

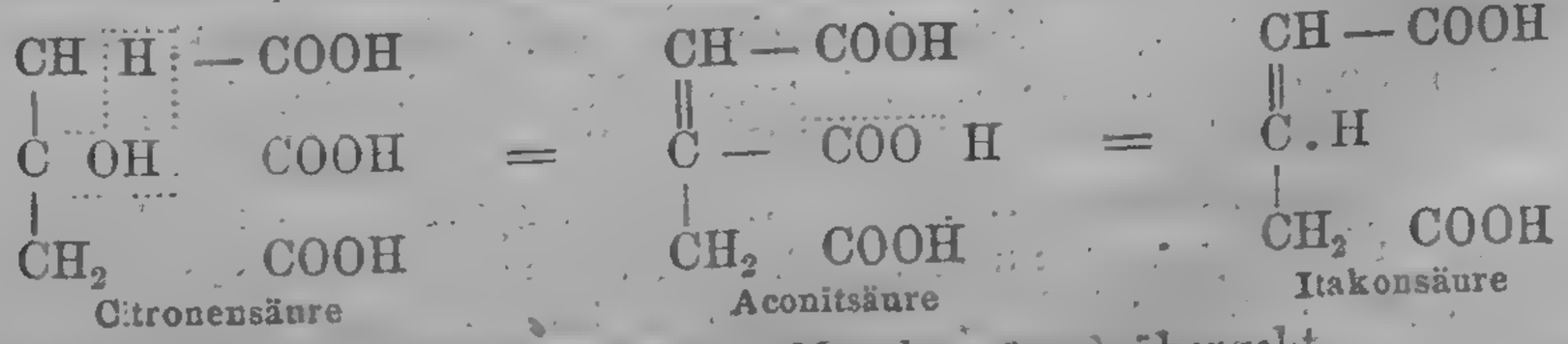


Primäres Citrat — Secundäres Citrat — saure Citrate — Tertiäres Citrat (neutral)

Die Citrate der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die Citrate der Schwermetalle mehr oder weniger unlöslich, doch lösen sie sich meist in verdünnten Säuren, viele schon in Citronensäure selbst. Ferner besitzt die Citronensäure ein ausgesprochenes Vermögen, Doppelsalze zu bilden. Da viele derselben sich auch in wässrigen Alkalien und in Ammoniak auflösen, so besitzt die Citronensäure, ähnlich der Weinsäure, das Vermögen, die Fällung mancher Schwermetalle durch ätzende und andere Alkalien zu verhindern. Es beruht hierauf die Auflösung des Bleisulfates in basisch weinsaurem Ammon, die Darstellung des *Ferr. citric. cum Ammon. citric.*, des *Chinin. ferro-citric.*, der *Magnesia boro-citrica* u. a. m.

Mit Alkoholen bildet die Citronensäure Ester, welche nach Analogie der unorganischen Salze zusammengesetzt sind. Der Aethylester $CH_2 . C(OH) CH_2 . (CO_2 C_2 H_5)_3$ z. B. entsteht schon im Verlaufe der Aufbewahrung einer Lösung von Citronensäure in starkem Alkohol; doch haben diese Ester praktische Wichtigkeit nicht erlangt.

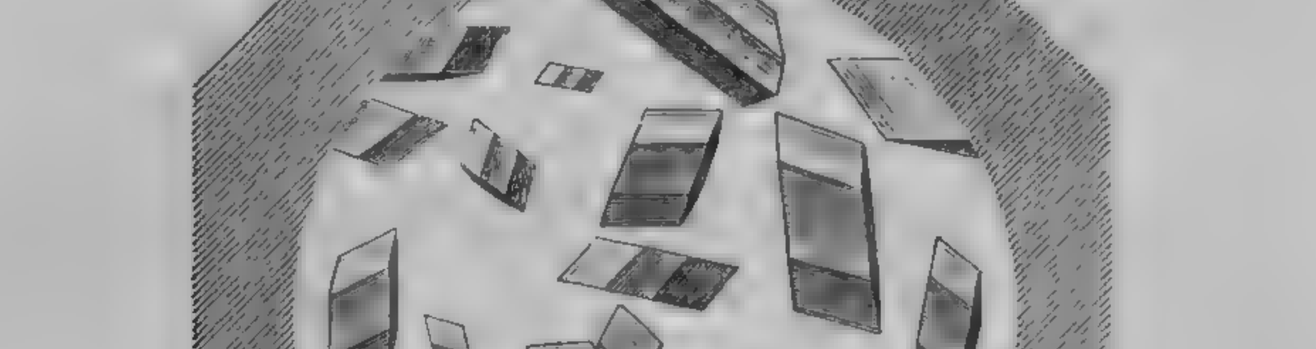
Beim vorsichtigen Erhitzen der Citronensäure entsteht unter Wasseraustritt zunächst Aconitsäure, welche bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure



Citronensäure — Aconitsäure — Itakonsäure

CO_2 in Itakonsäure (+ Citrakonsäure + Mesakonsäure) übergeht.

Beim Erwärmen der Citronensäure mit conc. Schwefelsäure wird Wasser und Kohlenoxyd abgespalten und Acetondicarbonsäure gebildet



Citronensäure — Acetondicarbonsäure

Durch Reduction entsteht aus der Citronensäure Tricarballylsäure; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Oxalsäure.

An charakteristischen Reaktionen ist die Citronensäure verhältnissmässig arm. Aus ihren Lösungen fällt: Bleiacetat = weisses Bleicitrat, löslich in Salpetersäure, in Ammoniak und in Alkalicitrat. Baryumacetat fällt einen weissen, in Wasser und in Alkohol schwerlöslichen Niederschlag, der zunächst amorph ist, dann aber sich in sehr charakteristische unter dem Mikroskop zu erkennende Krystalle umwandelt. (Fig. 15.)

B.c.

Fig. 15. Baryumcitrat, aus Pflanzensaft gefällt.

Der qualitative Nachweis der Citronensäure in Fruchtsäften oder anderen nicht zu verdünnten Lösungen der Citronensäure geschieht (nach Kaemmerer) in folgender Weise: Versetzt man die Flüssigkeit mit Baryumacetatlösung im Ueberschuss und erhitzt circa 2 Stunden im Wasserbade, so ist der ursprünglich amorphe Baryumcitratniederschlag in den Krystallzustand übergegangen, und bildet ($Ba_6[C_6H_5O_7]_4 + 7H_2O$) klinorhombische oktaëdrische Krystalle, wie sie in vorstehender Abbildung in 50-facher Vergrösserung angegeben sind. Aus stark verdünnten Lösungen krystallisirt ein nadelförmiges Baryumcitrat von der Formel $Ba_3[C_6H_5O_7]_2 + 5H_2O$. Da Baryumcitrat in Alkohol unlöslich ist, so kann man es durch Auswaschen mit Alkohol isoliren und entweder direkt wägen oder durch eine Barytbestimmung des Glührückstandes den Citronensäuregehalt feststellen.

Eigenschaften. Aus der siedenden wässrigen Lösung krystallisirt die Citronensäure wasserfrei; aus der kalten wässrigen Lösung scheidet sie sich in wasserhaltigen Krystallen der Formel $C_6H_8O_7 + H_2O$ (Mol. Gew. = 210) ab. Diese wasserhaltige krystallisirte Citronensäure ist das Präparat des Arzneibuches.

Die Citronensäure krystallisirt in farb- und geruchlosen, an der Luft ziemlich beständigen, rhomboidalen Prismen mit trapezoidischen Endflächen, wodurch sich diese Krystalle wesentlich von Weinsäurekrystallen unterscheiden. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, wenn ihre Lösung nicht bis auf 100° C. erhitzt war. Werden die Krystalle auf 130° C. erhitzt, so werden sie wasserfrei und ergeben dann gelöst und wieder zur Krystallisation gebracht wasserfreie Krystalle. Dieselben (wasserfreien) Krystalle werden immer aus einer durch längeres Kochen

concentrirten Mutterlauge gewonnen. In der Wärme verwittern die wasserhaltigen Krystalle leicht, die wasserfreien sind beständig. Der Geschmack ist stark, aber nicht unangenehm sauer. Sie ist in $^3/_4$ ihres Gewichtes Wasser von mittlerer Temperatur (unter Kälteerzeugung), in halb soviel kochendem Wasser, in gleichviel Weingeist, in 50 Th. des officinellen Aethers, kaum in absolutem Aether löslich. Nach einer anderen Angabe lösen bei 15° 100 Th. Wasser = 130 Th., bei 100° aber = 260 Th. der Säure. 100 Th. Aether lösen = 2,25 Th., 100 Th. absoluter Weingeist = 75 Th. und 100 Th. 90proc. Weingeist = 52 Th. Citronensäure. Die Verschiedenheit der Löslichkeitsangaben hat ihren Grund darin, dass in dem einen Falle wasserhaltige, im anderen vielleicht mehr wasserfreie Citronensäure zu den Bestimmungen benutzt wurde. Die verdünnten wässrigen Lösungen der Citronensäure schimmeln leicht, wobei ein Theil der Citronensäure in Essigsäure übergeht; concentrirte sollen sich gut conserviren.

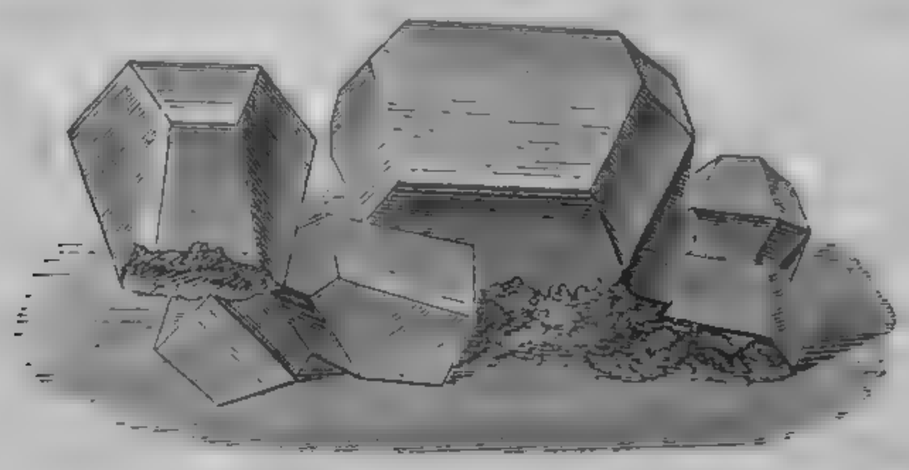


Fig. 16. Citronensäure-Krystalle.

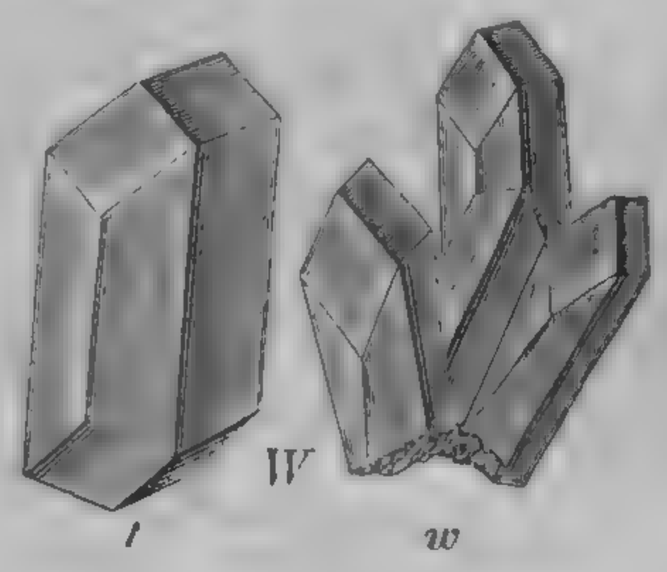


Fig. 17. Weinsäure-Krystalle.

Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure, Traubensäure Oxalsäure und Aepfelsäure durch das Auflöslichkeitsverhältniss ihres Kalk- und Bleisalzes. Ihre wässrige kalte Lösung (so wie die der Aepfelsäure) wird durch Zusatz von Kalkwasser nicht getrübt, während Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure sich als schwer- oder unlösliche Kalksalze abscheiden. Wird die mit Kalkwasser versetzte Citronensäurelösung erhitzt, so scheidet sich Kalkcitrat ab, weil dieses in heissem Wasser fast unlöslich ist (Kalkmalat, äpfelsaurer Kalk, bleibt gelöst).

Die Verbindungen der Citronensäure mit Bleioxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Zinkoxyd erleiden in ihrer Lösung durch ätzende Alkalien sowie durch Ammoniak keine oder nur eine unvollständige Fällung. Bleioxyd und Baryterde lassen sich bei Gegenwart von Citronensäuresalzen durch Schwefelsäure nicht vollständig abscheiden.

Beim Erhitzen und Verkohlen entwickelt die Citronensäure (zum Unterschiede von der Weinsäure) Caramelgeruch nicht.

Die wässrige Lösung der Citronensäure ist optisch inaktiv (Unterschied von der gewöhnlichen r° Weinsäure).

Prüfung. Die von dem Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen bezwecken die Citronensäure gegenüber anderen Säuren (namentlich der Weinsäure) zu erkennen und Vermischung mit Weinsäure festzustellen. Von Verunreinigungen ist ausser Weinsäure Rücksicht genommen auf Schwefelsäure, Kalk, Metalle, namentlich Blei und auf zu hohen Aschengehalt. Die Prüfung geschieht wie folgt: 1. Vermischt man in einem kleinen Kölbchen 1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) mit 40—50 ccm frischen Kalkwassers, so bleibt die Flüssigkeit klar. Es ist wesentlich, dass sie alkalisch reagirt. Erhitzt man diese Lösung, welche neben einem geringen Ueberschuss von Calciumhydroxyd nunmehr Calciumcitrat enthält, bis zum Sieden und erhält sie eine Minute lang im Sieden, so fällt das in der Siedehitze sehr schwerlösliche Calciumcitrat $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$ zum grössten Theil und zwar in amorphem Zustande aus, und die Flüssigkeit trübt sich. Verschliesst man jetzt das Kölbchen mit einem Korkstopfen oder durch ein Natronkalkrohr und lässt den Inhalt erkalten, so löst sich das in kaltem

Wasser ziemlich leicht lösliche amorphe Calciumcitrat innerhalb dreier Stunden bei bisweiligem Umschwenken wieder vollständig auf, die Flüssigkeit wird wieder klar. Dabei ist Folgendes zu beachten. Die Calciumcitratlösung muss alkalisch reagiren d. h. neutrales Calciumcitrat enthalten, damit der Niederschlag beim Kochen überhaupt entsteht. Das Kochen der Lösung ist nicht über eine Minute auszudehnen, weil anderenfalls das amorphe Calciumcitrat durch längeres Kochen in die krystallisirte Modifikation übergeführt werden würde, welche sich nicht mehr so leicht in kaltem Wasser wieder auflöst. Das Erkalten der Flüssigkeit hat in verschlossenem Gefässe stattzufinden, damit nicht durch Einwirkung von Kohlensäure aus der Luft kohlensaurer Kalk und dadurch eine Trübung entsteht, welche natürlich in der Kälte nicht wieder verschwinden würde. Die beschriebene Reaktion ist eine Identitätsreaktion für Citronensäure und unterscheidet die letztere von der Weinsäure. Durch Sättigen von Weinsäure mit Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nämlich ein Niederschlag von weinsaurem Kalk, der sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten wieder erscheint.

2. Man reinigt einen innen glasirten Porzellanmörser durch conc. Schwefelsäure, bringt 1 g Citronensäure in diesen Mörser, reibt dieselbe mit 10 ccm Schwefelsäure an und giesst diese Mischung in ein gleichfalls mit conc. Schwefelsäure ausgespültes Probirglas. Man überzeugt sich zunächst davon, dass die Lösung völlig farblos ist, setzt dann das Probirglas in ein mit Wasser von 30 bis 40° C. zum Theil gefülltes Becherglas und bringt dieses auf ein Dampfbad. Nach einiger Zeit beginnt eine zunächst lebhafte, später etwas nachlassende Gasentwicklung von Kohlenoxyd. Die Flüssigkeit nimmt allmählich eine strohgelbe Färbung an, die etwa der Färbung eines alten Rheinweins gleicht. Diese Färbung bleibt mindestens 1 Stunde lang bestehen, später geht sie in Grünlich-Gelb über. Würde vor Verlauf einer Stunde Braunfärbung eintreten, so würde eine Verunreinigung der Citronensäure durch Weinsäure (aber auch Zucker) wahrscheinlich sein. Schon sehr geringe Mengen Weinsäure, Bruchtheile eines Centigrammes, erzeugen unter den angegebenen Bedingungen kaffeebraune Färbung. Zur Anstellung eines reinen Versuches ist Bedingung: Fernhaltung von Staub und anderen organischen Substanzen wie Papierfasern etc. Ferner wird man gut thun, 20—30 Krystalle aus dem Vorrath herauszulesen, sie zu zerreiben und von diesem Durchschnitt 1 g zur Prüfung hervorzuziehen, um etwa beigemengte Weinsäurekrystalle zu entdecken. Zweckmässig ist es endlich, die Reaktionswärme nicht über 90° hinausgehen zu lassen, was man durch Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen erreicht. Man vermeide es, das entweichende Kohlenoxyd einzuathmen!

3. Die wässrige Lösung (1 = 10) werde weder durch Baryumnitratlösung (weisser, sofort eintretender Niederschlag zeigt Verunreinigung durch Schwefelsäure an, die meist als Gyps vorhanden ist. Es ist Gewicht auf eine innerhalb 10—15 Minuten entstehende Trübung zu legen, da nach mehreren Stunden wohl jede Citronensäure eine opalisirende Trübung liefert, ausserdem auch das Arzneibuch kleine Mengen Asche, also meist Gyps gestattet), noch durch:

4. Ammonoxalatlösung (Kalkverbindungen, meist als Gyps vorhanden) verändert.

5) Stumpft man 10 ccm der Lösung (1 = 10) mit Ammoniakflüssigkeit so weit ab, dass die Lösung eben noch sauer reagirt, wozu etwa 2,4 ccm Ammoniakflüssigkeit erforderlich sind, und fügt dann 10 ccm kräftigen Schwefelwasserstoffwassers hinzu, so darf keine Veränderung, d. h. keine Färbung eintreten. Die Beobachtung geschieht am besten in der Weise, dass man das Probirrohr über ein Stück weisses Papier hält und nun die Färbung in der Höhe und Tiefe der Flüssigkeitssäule beobachtet. Diese Prüfung richtet sich natürlich gegen das Vorkommen von Schwermetallen überhaupt, ganz besonders aber gegen dasjenige von Blei. Durch die Art der gewählten Anordnung: Einwirkung von Schwefelwasserstoff in fast neutraler Lösung ist die Prüfung gegenüber derjenigen der Ph.

G. II ganz ungemein verschärft. Es lassen sich so noch etwa $^1/_{100}$% Blei durch das Auftreten einer Bräunung deutlich erkennen. Wichtig ist es auch hier, ein Durchschnittsmuster aus mehreren Krystallen zu untersuchen. Denn wenn die Citronensäure nicht in Porzellan- sondern in Bleigefässen umkrystallisirt wurde, so sind natürlich diejenigen Krystalle am bleireichsten, welche der Bleibekleidung direkt ansassen. Auch achte man darauf, dass den Krystallen nicht Partikelchen von metallischem Blei anhaften, welche bisweilen mechanisch von den Bleiplatten der Krystallisirgefässe losgerissen werden.

6. 0,5 g der Citronensäure bei Luftzutritt erhitzt dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Man wird das Veraschen am besten auf einem Platindeckel ausführen und beobachten, dass die Säure zunächst schmilzt, dann Wasser, später sauer schmeckende Dämpfe abgiebt, schliesslich sich entzündet und sehr schnell verbrennt. In der Regel wird ein schwacher Anflug auf dem Platinblech der ganze Rückstand sein, der übrigens meist aus Gyps besteht.

Nicht überflüssig erscheint eine Prüfung auf Oxalsäure, welche aus Fahrlässigkeit einmal unter Citronensäure kommen könnte, obgleich sie allerdings auch schon bei der Kalkwasser-Reaktion gefunden werden müsste. Man sammelt circa 15—20 Stück der kleineren Krystalle, löst sie in Wasser und versetzt einen Theil der Lösung mit Aetzammon und Calciumchlorid. Eine Trübung erfolgt sofort, wenn eine Beimischung von Oxalsäure stattgefunden hatte.

Aufbewahrung. Wie jede andere Säure ist auch die Citronensäure in gut geschlossenen Glasgefässen vor der Berührung mit ammoniakalischer atmosphärischer Luft möglichst zu bewahren.

Wirkung und Anwendung. Citronensäure wirkt innerlich in wässriger Lösung genossen kühlend, durstlöschend und die Herzthätigkeit herabsetzend. Man giebt sie daher in Form von Limonaden (aus Citronensäure oder frischem Citronensaft) bei fieberhaften Krankheiten, bei Diphtherie, Skorbut und rheumatischen Affektionen.

Ganz enorm ist der Verbrauch von Citronensäure oder Citronensaft auf Schiffen, die beide Präparate als nothwendige Verproviantirung mitnehmen und den Mannschaften als Mittel gegen den Skorbut regelmässig verabfolgen. Stärke der Getränke 5,0 : 1000, mit Zucker q. s. Lang fortgesetzter Gebrauch von Citronensäure verursacht übrigens Magenstörungen.

Aeusserlich wirkt Citronensäure schwach antiseptisch; sie wird daher in wässriger Lösung zu Waschungen bei Decubitus und zu Pinselungen und Gurgelwässern bei Diphtherie angewendet.

Im Organismus wird die Citronensäure zu Kohlensäure verbrannt. Die Citrate haben die Eigenschaft, das Blut alkalisch zu machen.

In der Kattunfärberei wird sie in grossen Mengen angewendet, theils zur Belebung der Farben, theils als Reservage.

Ungefähr 4,0 gr krystallisirte Citronensäure entsprechen dem Safte einer grossen Citrone.

Acidum formicicum.

Ameisensäure; Acidum formicum; Formylsäure; Acidum formylicum; Acide formique; Acide des fourmis; Formiat normal; Formic acid.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche einen stechenden, nicht brenzlichen Geruch und stark sauren Geschmack besitzt; in 100 Theilen 24 bis 25 Theile Ameisensäure enthaltend. Spez. Gewicht 1,060 bis 1,063. Mit Bleiessig vermischt, giebt Ameisensäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Die durch Sättigung der mit 5 Theilen Wasser verdünnten Säure mit gelbem Quecksilberoxyd sich bildende klare Flüs-

sigkeit lässt beim Erhitzen unter Gasentwickelung einen weissen, schnell grau werdenden und schliesslich sich zu glänzenden Metallkügelchen vereinigenden Niederschlag fallen.

Mit Kalilauge neutralisirte Ameisensäure zeige keinen stechenden oder brenzlichen Geruch.

Mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure werde weder durch Silbernitratlösung, noch, nach der Neutralisation mit Ammoniakflüssigkeit, durch Calciumchloridlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. — 1 ccm Ameisensäure, mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd unter wiederholtem Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, gebe ein neutrales Filtrat. 5 ccm Ameisensäure sollen 28 bis 29 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Geschichtliches. Die Ameisensäure wurde zuerst (1670) von Way als Säure erkannt. John, Prof. der Chemie zu Frankfurt a. O., schied sie aus den Ameisen (gegen 1800) ab. Fourcroy und Vauquelin hielten (vor 1790) die Ameisensäure für ein Gemisch aus Essigsäure und Aepfelsäure oder Phosphorsäure. Erst Gehlen erkannte (nach 1800) die Natur der Ameisensäure und Döbereiner erforschten ihre Zusammensetzung.

Vorkommen in der Natur. In grösster Menge trifft man die Ameisensäure in den Waldameisen (*Formica rufa L.*) an, daher auch ihr Name. Man findet sie in den Haaren vieler (sogenannter giftiger) Raupen, z. B. der Processionsraupen (*Gastropăcha processionĕa*), in den Drüsenhaaren der Brennnesseln (*Urtīca urens, U. dioĭca*), in Spuren im Harne und Schweisse der Menschen, ferner in allen Theilen, vorwiegend in den frischen Nadeln, der Tannen und Fichten, im Hauslauch (*Sempervīvum tectorum L.*), in den Früchten von *Tamarindus Indĭca L.*, in einigen Mineralwässern und Torfmooren, im Bienenhonig, im Rum etc. Sie ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet, theils frei, theils an Basen gebunden. Sie entsteht bei vielen chemischen Reaktionen, z. B. bei der Oxydation vieler organischer Stoffe.

Bildung. Die reine Ameisensäure hat die Formel $CH_2O_2 = H.COOH$. Ihr Mol.-Gewicht ist = 46. Von interessanten Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Ameisensäure sind folgende anzuführen:

1. Durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf 100° (eigentliche Synthese)

$$\underset{\text{Kaliumhydroyxd}}{KOH} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{ameisensaures Kalium}}{H.COOK}$$

2. Durch Einwirkung von metallischem Kalium auf feuchtes Kohlensäureanhydrid

$$\underset{\text{Kalium}}{2K} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2CO_2} + H_2O = \underset{\text{ameisensaures Kalium}}{H.COOK} + \underset{\substack{\text{saures kohlensaures}\\ \text{Kalium}}}{HKCO_3}$$

3. Aus Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) durch Erhitzen mit saurem oder alkalischem Wasser

$$\underset{\text{Cyanwasserstoffsäure}}{HCN} + 2H_2O = \underset{\text{ameisensaures Ammon}}{HCOONH_4}$$

(Wichtig wegen des Ueberganges der Blausäure des Bittermandelwassers (s. d.) in ameisensaures Ammon.)

4. Durch Zersetzung von Chloral oder Chloroform mit ätzenden Alkalien

$$1.\ CCl_3.\underset{\text{Chloral}}{CHO} + KOH = \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{ameisensaures Kalium}}{H.COOK}$$

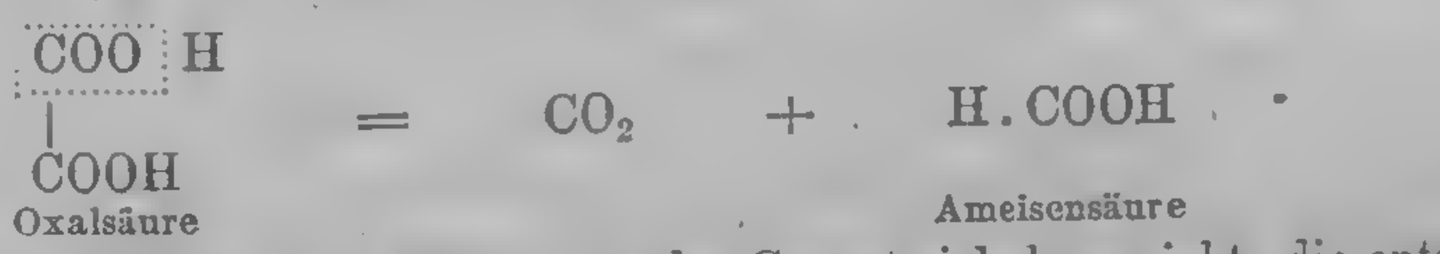
$$2.\ H.C\begin{cases}Cl\ K\ OH\\ Cl + K\ O\ H\\ Cl\ K\ OH\end{cases} = 3KCl + H_2O + H.COOH$$

Chloroform — Chlorkalium — Ameisensäure

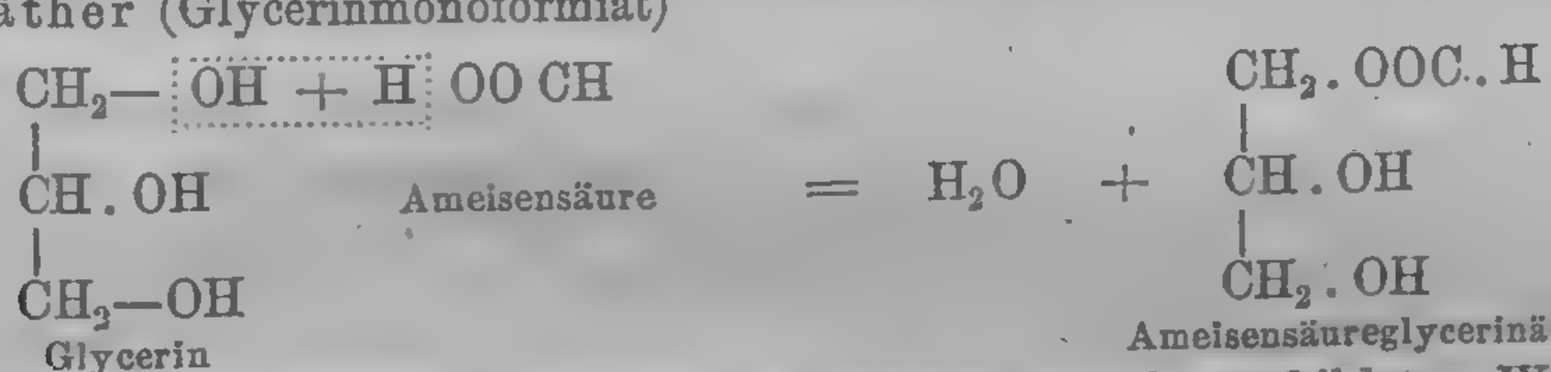
Darstellung. Verdünnte Ameisensäure wurde früher in einfachster Weise durch Destillation der zerquetschten Waldameisen gewonnen; dann war einige Zeit das von Liebig angegebene Verfahren: Erhitzen von 10 Th. Stärkemehl, 40 Th. Braunstein und 20 Th. Wasser mit einer Mischung von 40 Th. conc. Schwefelsäure und 40 Th. Wasser im Gebrauch, welches indessen gegenwärtig zur Darstellung von Ameisensäure nicht mehr, wohl aber noch in modifizirter Form zur Gewinnung von Ameisensäureäthern (künstl. Rumäther) dient. Dagegen gestattet das Verfahren von Berthelot, welches in Einwirkung von Glycerin auf Oxalsäure besteht, sowohl verdünnte, als auch concentrirte Ameisensäure in fast theoretischer Ausbeute darzustellen.

Verfahren von Berthelot zur Gewinnung der officinellen Ameisensäure: In eine etwa $^3/_4$ Liter fassende tubulirte Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und in ein Sandbad eingesetzt ist, bringe man 150 g Glycerin und 150 g käufliche krystallisirte Oxalsäure, welche grob gepulvert wurde. Das Sandbad wird nun allmählich angeheizt. Bei 75° beginnt eine Kohlensäureentwickelung, welche bei 90° und darüber in vollem Gange ist. In die Vorlage destillirt eine wässrige Ameisensäure über, die in der Regel durch etwas Oxalsäure verunreinigt ist, welche durch die entweichende Kohlensäure mechanisch mitgerissen wurde. Wenn die Kohlensäurentwickelung nachlässt, mässige man das Erhitzen etwas dadurch, dass man einen Theil des Sandes von der Retorte entfernt, um einer Bildung von Akrolein und Allylalkohol vorzubeugen. Zu dem Destillationsrückstand kann man auf's Neue 150 gr Oxalsäure zufügen und ebenso wie vorher verfahren. Diesen Zusatz von Oxalsäure kann man noch mehrmals wiederholen, ja den Destillationsrückstand schliesslich aufbewahren, um ihn bei einer späteren Darstellung an Stelle des Glycerins wieder zu benutzen. Das Destillat enthält neben etwas Oxalsäure etwa 50—54% Ameisensäure. Man reinigt es durch nochmalige Destillation und bringt es alsdann auf das vorgeschriebene spez. Gewicht.

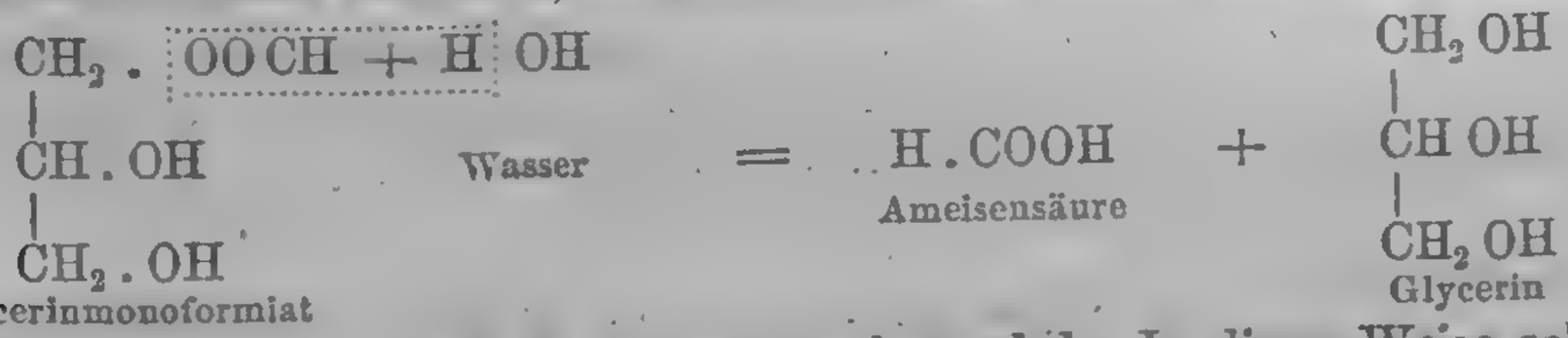
Der Vorgang bei dieser Darstellung ist folgender: Unter der Einwirkung des Glycerins spaltet sich die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure



Die Kohlensäure entweicht, wie man an der Gasentwickelung sieht, die entstandene Ameisensäure aber verbindet sich mit dem vorhandenen Glycerin zu Ameisensäure-Glycerinäther (Glycerinmonoformiat)

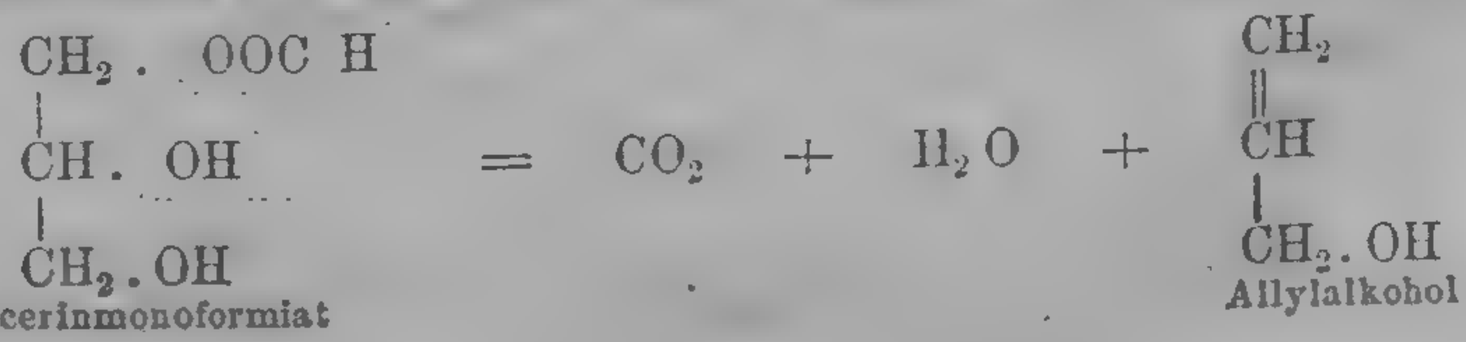


Der entstandene Ameisensäure-Glycerinäther aber wird von dem gebildeten Wasser sofort wieder in Ameisensäure, welche abdestillirt, und in Glycerin zerlegt, welches auf eine neue Menge Oxalsäure einwirkt, aus dieser Ameisensäure bildet, sich mit letzterer wieder zu Glycerinmonoformiat verbindet, welches durch das entstandene Wasser

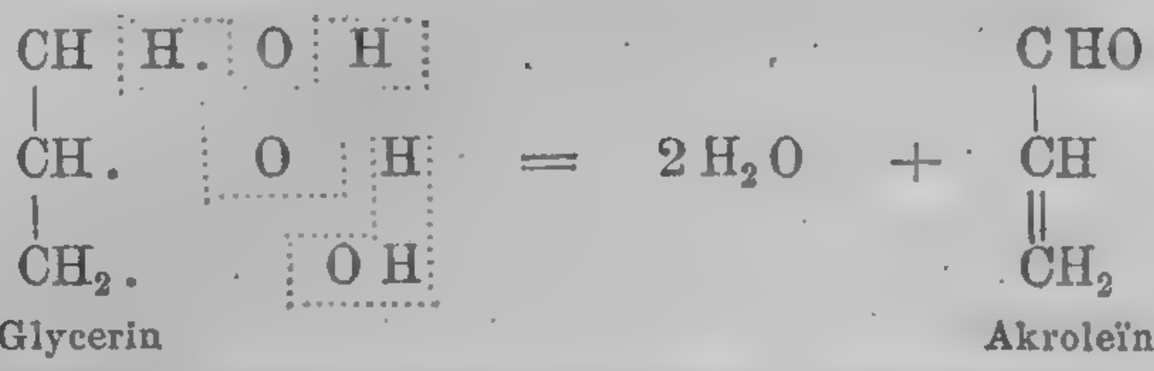


wiederum in Ameisensäure und in Glycerin zerlegt wird. In dieser Weise schreitet der Process continuirlich fort.

Als Nebenreaktion kann die Bildung von Allylalkohol stattfinden, wenn nämlich (bei zu hoher Temperatur oder bei Mangel an Oxalsäure) die Spaltung des Glycerinmonoformiates in anderer und zwar in folgender Richtung vor sich geht.

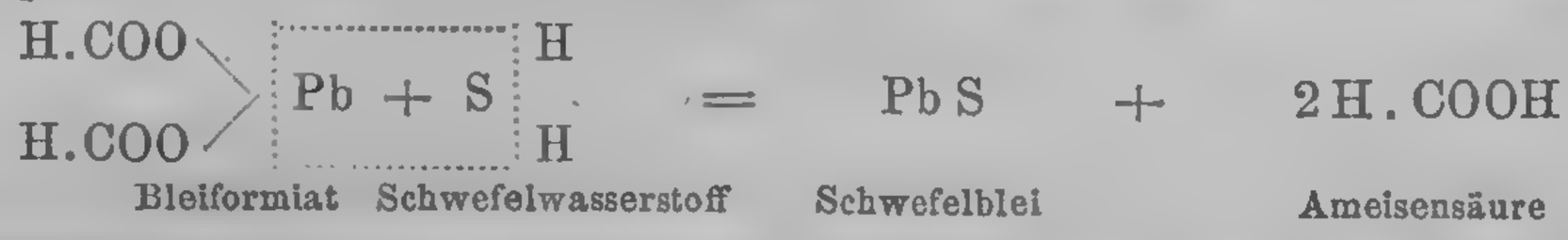


Anderseits aber kann auch durch Ueberhitzung des Glycerins ein Zerfall des letzteren in Akroleïn erfolgen:



Der in der Retorte hinterbleibende Rückstand besteht aus Glycerinmonoformiat. Will man die in diesem gebundene Ameisensäure gewinnen, so setzt man Wasser hinzu, destillirt ab und wiederholt den Wasserzusatz so oft, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt.

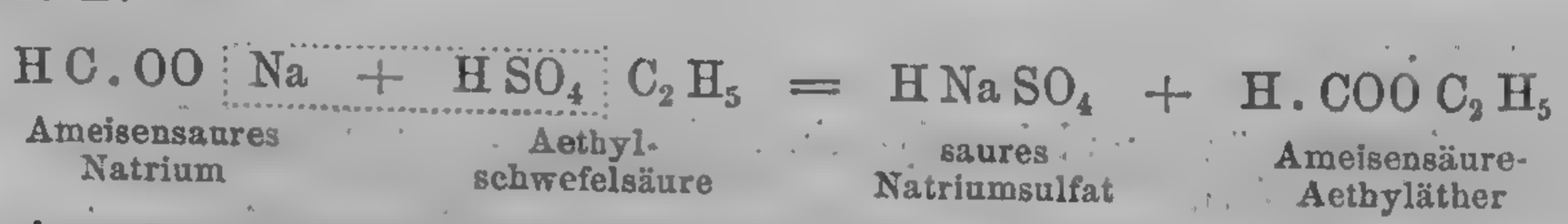
Um aus einer wässrigen Lösung der Ameisensäure die wasserfreie Ameisensäure zu gewinnen, sättigt man die Lösung mit Bleicarbonat, scheidet das gut krystallisirende und in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Bleiformiat ab, und zersetzt es, nachdem es getrocknet ist, durch Ueberleiten von trocknem Schwefelwasserstoffgase im Oelbade bei 130°. Schwefelblei bleibt zurück und wasserfreie Ameisensäure geht über. Um sie von absorbirtem Schwefelwasserstoff zu befreien, wird sie über trocknem Bleiformiat digerirt und dann nochmals rektifizirt



Eigenschaften der reinen Ameisensäure. Diese bildet eine farblose, völlig flüchtige, schwach rauchende, bei 0° krystallinisch erstarrende, dann wieder bei + 8,5° schmelzende, stechend riechende, saure Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, von 1,2256 spez. Gew. bei 15°. Ihr Siedepunkt liegt bei 99°, die Dämpfe der Ameisensäure sind ebenso wie die der Essigsäure brennbar. Bei 107° destillirt eine etwa 72% Ameisensäure und 28% Wasser enthaltende Säure, welche vielleicht Orthoameisensäure $H.C(OH)_3$, jedenfalls ein Hydrat der Ameisensäure $H.COOH.H_2O$ ist. Auf die Haut gebracht erzeugt die wasserfreie Ameisensäure Blasen.

Wie aus der Formel H.COOH für die Ameisensäure hervorgeht, enthält die letztere nur eine Carboxylgruppe. Sie ist daher auch eine einbasische Säure. Ihre Salze heissen „Formiate“ und entstehen analog denen der Essigsäure z. Th. durch Auflösen der entsprechenden Basen in Ameisensäure z. B. das NH_4-, Na- Pb-Salz, z. Th. auch durch doppelte Umsetzung z. B. das Silbersalz. Die ameisensauren Salze sind in Wasser sämmtlich (ziemlich leicht) löslich. Viele von ihnen lösen sich auch in Weingeist. Doch sind Bleiformiat und Magnesiumformiat in Weingeist unlöslich; sie unterscheiden sich hierdurch von dem Bleiacetat und dem Magnesiumacetat.

Ebenso bildet die Ameisensäure mit Alkoholen Ameisensäure-Aether z. B. ameisensauren Methyläther. Dieselben entstehen ähnlich den Aethern der Essigsäure aus ameisensauren Salzen, Schwefelsäure und den betreffenden Alkoholen z. B.



Ameisensäure-Aether finden besonders zur Herstellung von künstlichen „Rumessenzen“ Verwendung.

Eine weitere Betrachtung der Formel der Ameisensäure zeigt ferner, dass die Ameisensäure — übereinstimmend mit der angegebenen Synthese — eigentlich nur aus Kohlenoxyd und Wasser besteht:

In diese Bestandtheile wieder zu zerfallen, hat die Ameisensäure eine ganz besondere Neigung und da das dabei auftretende Kohlenoxyd CO ein Reduktionsmittel ist, welches Sauerstoff raubt, um in CO_2 überzugehen, so erklären sich aus diesem Zerfall die Eigenschaften der Ameisensäure als die eines Reduktionsmittels.

Sie holt sich den Sauerstoff bei allen Substanzen, welche ihn leicht abgeben. Dahin gehören die Oxyde der edlen Metalle und die viel Sauerstoff enthaltenden Superoxyde der nicht edlen Metalle. Die Reduktionswirkungen der Ameisensäure zeigen sich in folgenden Erscheinungen:

Erwärmt man die wässrige Lösung der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid, so erfolgt Ausscheidung von Quecksilberchlorür (Calomel) als weisser Niederschlag.

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H.COOH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2\,HgCl_2} = CO_2 + 2\,HCl + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2}$$

Erwärmt man wässrige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so wird dieses zu metallischem Quecksilber reducirt

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H.COOH} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = H_2O + CO_2 + Hg$$

Erwärmt man wässrige Ameisensäure mit Silbernitratlösung, so erfolgt Ausscheidung von dunklem, metallischem (pulverförmigem) Silber.

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H.COOH} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + CO_2 + \underset{\text{Silber}}{2\,Ag}$$

Concentrirte Schwefelsäure spaltet die Ameisensäure in Kohlenoxyd und in Wasser.

Eigenschaften der officinellen Ameisensäure. Officinell ist nicht die eben beschriebene wasserfreie Ameisensäure CH_2O_2, sondern eine wässrige Auflösung derselben, in welcher etwa 25% CH_2O_2 enthalten sind. Dieselbe bildet eine klare farblose, stechend riechende, völlig flüchtige, sehr saure Flüssigkeit von 1,060 — 1,063 spez. Gew., was einem Gehalte von 24,5 — 26% Ameisensäure entspricht. Im Uebrigen besitzt sie alle die für die wasserfreie Ameisensäure als charakteristisch angegebenen Eigenschaften.

Tabelle
über den Gehalt der wässrigen Ameisensäure CH_2O_2 (15° C.).

Proc.	spez. Gewicht	Proc.	spez. Gewicht	Proc.	spez. Gewicht	Proc.	spez. Gewicht	Proc.	spez. Gewicht
40	1,1004	33,5	1,0806	27,5	1,0660	21,5	1,0536	15,5	1,0379
39,0	1,0968	33	1,0792	27	1,0650	21	1,0524	15	1,0366
38,5	1,0951	32,5	1,0777	26,5	1,0640	20,5	1,0512	14,5	1,0354
38	1,0934	32	1,0764	26	1,0630	20	1,0500	14	1,0342
37,5	1,0918	31,5	1,0750	25,5	1,0622	19,5	1,0485	13,5	1,0331
37	1,0902	31	1,0736	25	1,0612	19	1,0471	13	1,0319
36,5	1,0886	30,5	1,0723	24,5	1,0602	18,5	1,0458	12,5	1,0308
36	1,0871	30	1,0710	24	1,0592	18	1,0445	12	1,0297
35,5	1,0856	29,5	1,0699	23,5	1,0581	17,5	1,0432	11,5	1,0286
35	1,0849	29	1,0689	23	1,0570	17	1,0419	11	1,0275
34,5	1,0833	28,5	1,0679	22,5	1,0560	16,5	1,0406	10,5	1,0264
34	1,0820	28	1,0670	22	1,0548	16	1,0392	10	1,0253

Prüfung. Als Identitätsreaktionen führt das Arzneibuch folgende an: 1. Mit Bleiessig vermischt giebt Ameisensäure einen weissen krystallinischen Niederschlag. Wenn man nach diesem Wortlaut die unverdünnte 25 procentige Ameisensäure mit Bleiessig versetzt, so erhält man nicht nur einen Niederschlag, sondern der Gefässinhalt erstarrt zu einem Krystallmagma. Man kann das Probirglas umkehren, ohne dass etwas ausfliesst. Der entstandene weisse Nieder-

schlag von Bleiformiat besteht, wie man bei 100facher Vergrösserung erkennen kann, aus langen farblosen Nadeln. Er löst sich in heissem Wasser leicht auf und krystallisirt daraus wieder in glänzenden, weissen Krystallen. In Alkohol dagegen ist er unlöslich. 2. Verdünnt man 1 gr Ameisensäure mit 5 gr Wasser und setzt bei gewöhnlicher Temperatur so viel gelbes Quecksilberoxyd hinzu, bis ein Theil desselben auch nach wiederholtem Durchschütteln ungelöst bleibt und filtrirt nun ab, so enthält das Filtrat nun Mercuriformiat $Hg\ (HCOO)_2$. Erhitzt man jetzt ganz schwach über einer sehr kleinen Flamme und kühlt ab, sobald an irgend einem Theile der Flüssigkeit eine feste Ausscheidung sich bemerkbar macht, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei weisser glänzender Blättchen von Mercuroformiat $Hg_2\ (HCOO)_2$. Setzt man das Erhitzen fort, so beginnt Kohlensäure zu entweichen und metallisches Quecksilber scheidet sich als graues Pulver ab, das sich schliesslich zu glänzenden Quecksilberkügelchen vereinigt.

Die Prüfung auf Reinheit berücksichtigt die völlige Flüchtigkeit, ferner Feststellung des Gehaltes an Ameisensäure, Verunreinigung durch Akroleïn oder Allylalkohol, durch Salzsäure, Oxalsäure, Metalle und Essigsäure.

1. Die Ameisensäure sei völlig flüchtig. Man verdunste auf einem blanken Uhrglase 5—10 Tropfen der Ameisensäure bei ganz gelinder Wärme; es darf weder mit dem blossen Auge, noch bei 100facher Vergrösserung ein sichtbarer Rückstand sich zeigen. (Derselbe könnte aus Oxalsäure oder unorganischen Salzen bestehen.) — 2. Mit Kalilauge neutralisirte Ameisensäure zeige keinen stechenden oder brenzlichen Geruch. Diese Prüfung wird sich am besten mit der zur Gehaltsbestimmung dienenden titrimetrisch neutralisirten Ameisensäure ausführen lassen. Während ameisensaure Salze auch beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung keinen Geruch verbreiten, machen sich Akroleïn und Allylalkohol durch einen zu Thränen reizenden und empyreumatische Stoffe durch einen brenzlichen Geruch bemerkbar. Um Täuschungen zu vermeiden, beobachtet man zweckmässig eine etwas alkalische, keinesfalls aber eine noch saure Lösung. — 3. Die mit 5 Th. Wasser verdünnte Säure werde weder durch Silbernitratlösung (weisse Trübung zeigt Chlor an; die Beobachtung ist sofort zu machen, da beim Stehen, schneller beim Erwärmen sich metallisches Silber abscheidet), noch 4. nach dem Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit durch Calciumchloridlösung (weisser Niederschlag = Oxalsaurer Kalk. Die Beobachtung ist auch hier sofort anzustellen; denn da meist wohl ein Ueberschuss von Ammoniak verwendet werden wird, so könnte Trübung durch Bildung von Calciumcarbonat in Folge Aufnahme von Luftkohlensäure erfolgen), noch auch 5. durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Dunkelfärbung zeigt Metalle z. B. Blei, Kupfer an). 6. Zur Prüfung auf Essigsäure verdünnt man in einem nicht zu engen Probirrohre 1 ccm Ameisensäure mit 5 ccm Wasser, fügt 1,5 gr gelbes Quecksilberoxyd hinzu und setzt das Probirrohr in ein mit warmem Wasser theilweise gefülltes Becherglas ein, welches man auf ein Wasserbad setzt. Nach der schon angegebenen Gleichung $Hg\,O + H\,COOH = H_2\,O + CO_2 + Hg$ wird das Quecksilberoxyd unter Kohlensäureentwickelung völlig reducirt. Wenn die Gasentwickelung beendigt ist, muss auch alle Ameisensäure zerstört sein und die über dem Quecksilberniederschlage stehende Flüssigkeit muss neutral reagiren. Wäre jedoch in der Ameisensäure Essigsäure vorhanden gewesen, so würde sich aus dieser Mercuriacetat gebildet haben, welches beim Erwärmen nicht zerlegt wird, und da Mercuriacetat sauer reagirt, so würde sich dasselbe durch die saure Reaktion der Flüssigkeit verrathen. 7. 5 ccm Ameisensäure sollen 28 bis 29 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man bringt 5 ccm Ameisensäure von 15° C. in ein Kölbchen, setzt 4—5 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt nun mit Normal-Kalilauge bis zur 2—3 Minuten stehenden Rothfärbung. Der Verbrauch von 28—29 ccm entspricht einem Gehalte an Ameisensäure von 24,3—25,2%, was übrigens mit der oben gegebenen Gehaltstabelle nur annähernd, aber genügend übereinstimmt.

Aufbewahrung. Die Ameisensäure wird in mit Glasstopfen dicht geschlossener Flasche mit Deckkapsel aufbewahrt. Zu bedauern ist, dass dieselbe ihren Ort nicht unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimitteln gefunden hat.

Wirkung und **Anwendung.** Ameisensäure besitzt, wie uns die Bienen von der Honigbereitung her lehren, bedeutende antiseptische Eigenschaften, doch sind dieselben therapeutisch noch nicht ausgenützt.

Innerlich wird sie kaum gegeben, erzeugt übrigens heftige Magenentzündungen, Nierenhyperämie, Hämaturie (d. i. Blutharnen).

Aeusserlich im unverdünnten Zustande auf die Haut gebracht erzeugt sie heftiges Brennen, Blasenbildung.

Sie dient ausschliesslich zur Herstellung des *Spiritus formicarum*, dessen Bereitung aus Waldameisen aufgegeben ist, um diese nützlichen Thiere nicht völlig auszurotten, umso mehr als die künstlich gewonnene Ameisensäure die nämliche Wirkung hat als die von den Ameisen produzirte natürliche.

Acidum hydrochloricum.

Salzsäure; Chlorwasserstoffsäure; Acidum chlorhydricum, s. hydrochloratum; Acidum muriaticum; Acide chlorhydrique; Acide muriatique; Acide hydrochlorique; Chlorhydric acid; Hydrochloric acid; Muriatic acid.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Chlorwasserstoff enthaltend; dieselbe giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt, mit Braunstein erwärmt, Chlor.

Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salzsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht gebläut und weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch innerhalb 5 Minuten durch Baryumnitratlösung, selbst nicht nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwach gelben Färbung, verändert werden. — 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

5 ccm der Säure sollen 38,5 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Basilius Valentinus stellte zuerst, im 15. Jahrhundert, Salzsäure durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol dar und nannte das Destillat „*Aqua caustica*, fressendes Wasser“. In der Mitte des 17. Jahrhunderts lehrte Glauber Salzsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz darstellen, weshalb die rauchende Salzsäure auch den Namen „*Spiritus salis fumans Glauberi*“ erhielt. Priestley stellte 1772 Salzsäuregas in reinem Zustande dar. Humphry Davy zeigte 1810, dass das Salzsäuregas aus Chlor und aus Wasserstoff besteht.

Vorkommen in der Natur. Freie Salzsäure findet sich in den Dampfausströmungen einiger Vulkane, z. B. in denjenigen des Hekla und des Vesuv. Ihre Entstehung unter diesen Umständen ist darauf zurückzuführen, dass in jenen Vulkanen überhitzter Wasserdampf auf Magnesiumchlorid unter Bildung von Salzsäure einwirkt: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$.

In gleicher Weise erklärt sich das Vorkommen von freier Salzsäure in einigen Flüssen, welche in vulkanischen Gebieten entspringen, z. B. im Rio Vinagre (Essigfluss) in Südamerika und im Sungi-Paït im östlichen Java. Freie Salzsäure ist ferner im thierischen Magensafte, wahrscheinlich als „Pepsinchlorwasserstoff“ enthalten und hat die Bestimmung, die Verdauung der Eiweissstoffe einzuleiten.

In gebundenem Zustande ist die Salzsäure wohl die verbreitetste und in grössten Mengen vorkommende Säure. So ist das salzsaure Natrium oder Kochsalz NaCl fast überall anzutreffen, und dieses, sowie andere salzsaure Salze bilden an vielen Orten der Erde mächtige Ablagerungen, wie diejenigen zu Stassfurt.

Nomenklatur. Die chemische Verbindung HCl, welche lediglich aus Chlor und Wasserstoff besteht, wird Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas genannt. Letzterer Name rührt daher, weil gasförmiger Chlorwasserstoff beim Erwärmen von Salzsäure entweicht. Als Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure bezeichnet man im gewöhnlichen Sprachgebrauch wässrige Auflösungen von Chlorwasserstoff (gasförmiger Salzsäure) in verschiedener Stärke. Der Name „*Acidum hydrochloricum*“ bringt die Zusammensetzung der Salzsäure aus Chlor und aus Wasserstoff zum Ausdruck; der Name „*Acidum muriaticum*“ rührt von Lavoisier her aus einer Zeit, zu welcher man das Chlor noch für einen zusammengesetzten Körper und zwar für das Oxyd eines „*Murium*“ genannten Elementes hielt.

Bildung von Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff entsteht bei sehr vielen chemischen Processen, z. B.:

1. Durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl}$$

Mischt man gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff im Dunklen, so findet eine Vereinigung nicht statt. Die oben angeführte Vereinigung findet aber sofort und mit furchtbarer Heftigkeit (Detonation) statt, wenn das Gasgemisch dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird.

Ebenso wie Sonnenlicht wirken auch Magnesiumlicht, die elektrische Entladung oder Platinschwamm.

Im zerstreuten Lichte erfolgt die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff allmählich, ohne Explosion.

2. Durch Einwirkung von Chlor auf Wasser erfolgt im Dunklen langsamer, im direkten Sonnenlichte schneller, Bildung von Chlorwasserstoff unter Freiwerden von Sauerstoff:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

3. Chlor wirkt auf zahlreiche organische Körper unter Bildung von Chlorwasserstoff ein, z. B.:

a) $\underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Methylchlorid}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$

b) $\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Monochlorbenzol}}{C_6H_5Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$

Darstellung. Die Darstellung der Salzsäure erfolgt ausschliesslich durch Zerlegung von (natürlich vorkommenden) Metallchloriden, hauptsächlich des Kochsalzes.

Eine stark verunreinigte, sog. rohe Salzsäure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren und zwar gelegentlich der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz. Vergl. Natrium carbonicum. Zur Gewinnung von reiner Salzsäure kann man entweder die im Handel zu relativ niedrigem Preise zu erlangende rohe Salzsäure reinigen oder die Darstellung der Salzsäure aus reinen Materialien, d. h. einem verhältnissmässig reinen Kochsalz und einer verhältnissmässig reinen Schwefelsäure unternehmen.

Die Darstellung reiner Salzsäure (zum medizinischen Gebrauche) im pharmazeutischen Laboratorium bietet zur Zeit materielle Vortheile nicht; sie wird deshalb nur gelegentlich als Uebungspräparat oder, falls es sich darum

handelt, für chemische Zwecke eine von bestimmten Verunreinigungen (Arsen, Zinn) zuverlässig freie Salzsäure zu gewinnen, in Frage kommen. Aus diesem Grunde soll die Darstellung im Folgenden wenigstens in grossen Zügen behandelt werden.

a) Gewinnung einer reinen Salzsäure aus roher Salzsäure.

Die im Handel erhältliche rohe Salzsäure enthält von den hier in Frage kommenden Verunreinigungen: Arsen, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Chlor (letztere beiden natürlich nicht nebeneinander), Eisenchlorid, event. auch Aluminiumchlorid, organische, z. B. theerartige Substanzen. Alle diese Verunreinigungen müssen also entfernt, bez. in nicht flüchtige Verbindungen übergeführt werden, was zum Theil sehr schwierig ist.

Die Darstellung der reinen Salzsäure durch Rektification der käuflichen rohen Säure liefert zwar die billigste reine Säure, ist aber nur dann bequem ausführbar, wenn man eine rohe Säure zur Hand hat, welche wenig gefärbt oder fast farblos ist und sich arsenfrei erweist. Verunreinigungen mit Chlor oder Schwefliger Säure, von denen immer nur eine vorhanden sein kann, sind leicht zu beseitigen: Chlor durch Zusatz gerade hinreichender Mengen von Schwefliger Säure oder Kupferschnitzeln, Schweflige Säure aber durch Zusatz von Chlorwasser oder Mangansuperoxyd (Braunstein). Ist die Salzsäure mit Arsenigsäure verunreinigt, so erfordert die Entfernung derselben lästige und umständliche Operationen, welche aber mit Sorgfalt ausgeführt auch die Gewinnung einer reinen Salzsäure in Aussicht stellen. Ist die rohe Säure farblos, so kann sie kaum durch organische Stoffe oder Eisen verunreinigt sein. Diese Stoffe lassen sich übrigens unschädlich machen.

Die rohe Säure ist zunächst auf Anwesenheit von Arsen und nur dann, wenn sie arsenfrei befunden wird, auf Chlor oder Schweflige Säure zu untersuchen. Ist sie arsenhaltig, so verdünnt man sie ungefähr bis auf ein spez. Gew. von 1,128—1,130, giesst sie in einen im Sandbade stehenden Topf aus Steingut, stellt 2—3 lange Streifen Kupferblech hinein und lässt unter Erwärmung bis auf etwa 35° einen Tag stehen. Dann nimmt man die Kupferbleche, auf welchen das Arsen niedergeschlagen ist, heraus, scheuert sie mit Sand blank und stellt sie nochmals einen halben bis einen ganzen Tag in die Säure. Dann wird auch die letzte Spur des Arsens, gleichzeitig freies Chlor der Salzsäure entzogen sein. Enthielt die rohe Säure Schweflige Säure, so kann diese durch Hineinwerfen einiger Körnchen Manganhyperoxyd beseitigt, d. h. zu nicht flüchtiger Schwefelsäure oxydirt werden, worauf ein etwaiger geringer Chlorüberschuss durch Kupfer weggenommen wird. Ist die Säure mit organischen Stoffen verunreinigt, so wird das Chlor auch diese oxydiren.

Enthält die rohe Salzsäure Eisenchlorid $FeCl_3$ (welches mit Salzsäuredämpfen etwas flüchtig ist), so wird dieses durch das Einstellen der Kupferbleche in nicht flüchtiges Eisenchlorür (Ferrochlorid = $FeCl_2$) verwandelt und daher ebenfalls unschädlich gemacht.

Die auf die eine oder andere Weise dieser vorläufigen Reinigung unterworfen gewesene Salzsäure wird in eine Retorte *b*, in welche man vorher einige wenige kleine Schnitzel reinen Kupfers gegeben hat, um die Oxydation des Eisenchlorürs zu Eisenchlorid zu verhindern, durch einen langen Trichter eingegossen, so dass ein Aufspritzen und ein Bespritzen des Retortenschnabels nicht möglich ist, und die Retorte mit einer Kolbenvorlage *c*, welche etwas kalte, aber reine Salzsäure oder wenig kaltes Wasser enthält, ohne alles Lutum verbunden, nur liege der Kolbenmund *K* dicht um den Retortenschnabel. Da zu Anfang der Destillation neben wenigen Wasserdämpfen Chlorwasserstoffgas übergeht, so ist von vornherein die Vorlage mit sehr kaltem Wasser aus Reservoir *f* zu kühlen, damit die Chlorwasserstoffdämpfe möglichst schnell sich in das vorgeschlagene Wasser oder die reine Salzsäure niedersenken. Mit dem Vorschreiten der Destillation wird die übergehende Salzsäure im Chlorwasserstoffgehalt ärmer und wenn der Gehalt der Säure auf 20 Proz. herabgesunken und die Siedetemperatur auf 110° gestiegen ist, bleibt letztere stationär und die nun übergehende Säure enthält ziemlich genau 20 Proz. Chlorwasserstoff. Als Rückstand lässt man $^1/_4$—$^1/_5$ der Säure in der Retorte. Dieser Rückstand ist zur Chlorentwickelung noch brauchbar. (Fig. 18.)

Die Bettendorff'sche Methode zur Reinigung der rohen Salzsäure von Arsen besteht darin, dass man die rohe Salzsäure mit Stannochlorid $SnCl_2$ versetzt, dadurch das Arsen als metallisches Arsen niederschlägt und die von dem letzteren durch Absetzen und Filtration gereinigte Salzsäure der Destillation unterwirft. Die Mängel dieser Methode sind folgende: Erstlich muss das ausgeschiedene Arsen sehr sorgfältig durch Filtration entfernt werden, da jede in der Salzsäure verbleibende Spur bei der darauf

folgenden Destillation als Arsentrichlorid wieder in das Destillat übergehen würde. Dann aber bildet sich in Folge der Reduktion der Arsenigen Säure Zinntetrachlorid $Sn\,Cl_4$, welches mit Salzsäuredämpfen etwas flüchtig ist. Es gelingt deshalb nach dieser Methode mit der nöthigen Umsicht wohl, eine völlig arsenfreie Salzsäure zu erzielen, doch enthält dieselbe stets grössere oder kleinere Mengen von Zinn.

Die ältere Methode, die rohe Säure mit Schwefelwasserstoff zu sättigen oder mit einigen Stückchen Schwefeleisen zu versetzen und das Arsen als Schwefelarsen zu beseitigen, giebt zwar gute Resultate, jedoch ist die Arbeit mit Schwefelwasserstoff immer eine solche, welche man in jedem pharmazeutischen Laboratorium möglichst meidet, abgesehen von der Schwierigkeit, den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus der Säure zu entfernen. Letzteres bewerkstelligte man durch längeres Stehenlassen der Säure an der Luft. Die Methode, die Salzsäure mit Kaliumdichromat zu behandeln, um die Arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, welche mit den Säuredämpfen nicht destillirt, bringt eine Masse freien Chlors in das Präparat, andererseits aber ist die Möglichkeit doch

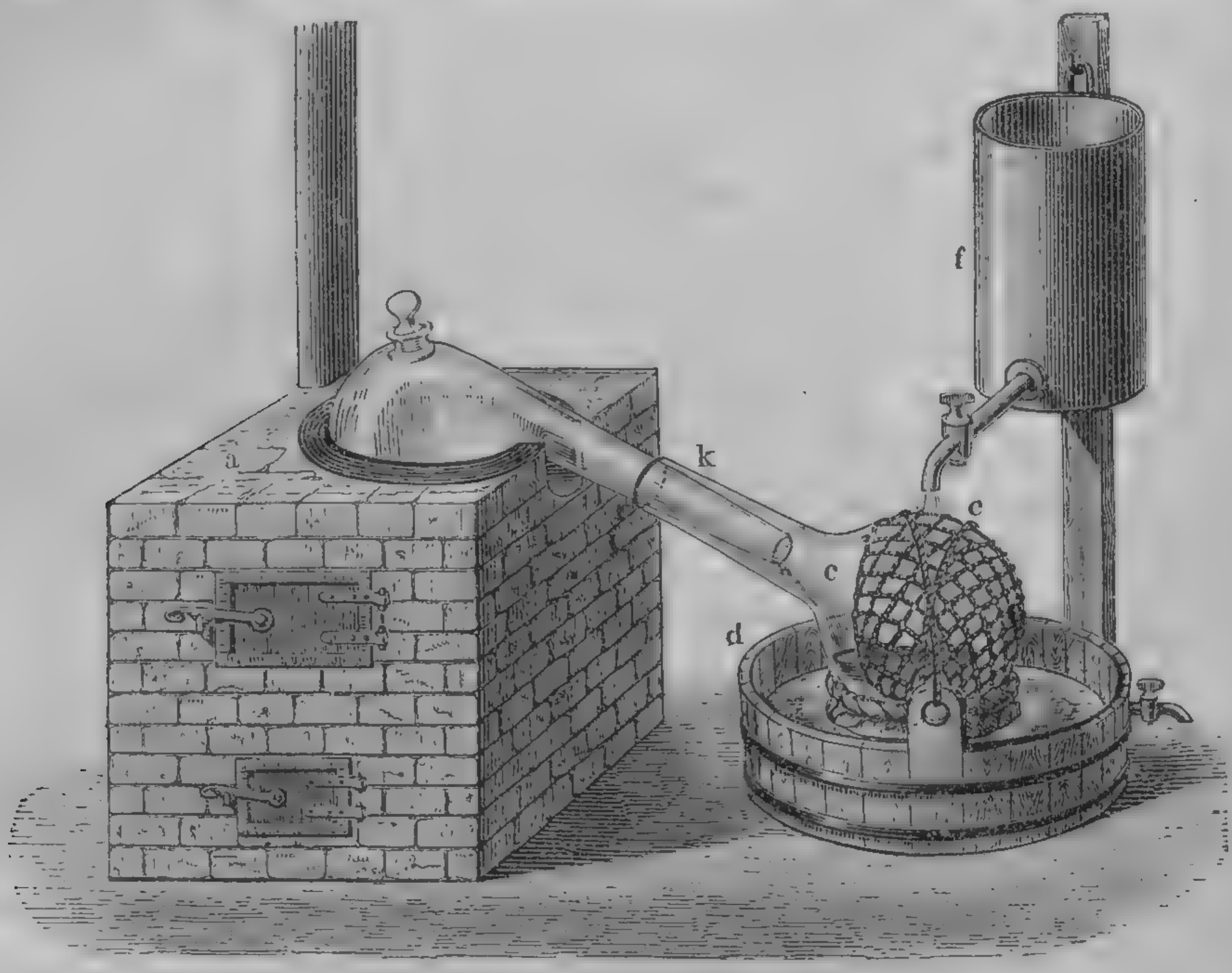


Fig. 18.

nicht ausgeschlossen, dass während des Destillationsprocesses das aus der Arsensäure entstandene Arsenpentachlorid sich in Chlor und gleichfalls flüchtiges Arsentrichlorid spaltet: $As\,Cl_5 = Cl_2 + As\,Cl_3$, wodurch das Destillat natürlich wieder arsenhaltig werden würde.

b) Selbstdarstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure.

Nothwendig hierzu ist es Kochsalz zu benutzen, welches frei ist von Arsen, von Bromiden und Jodiden, sowie von Eisen. Die zu benutzende Schwefelsäure muss arsenfrei und frei sein von Oxyden und Säuren des Stickstoffs (Salpetrige Säure und Salpetersäure), da anderenfalls das Destillat freies Chlor enthalten würde

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2\,[H\,NO_3]} + \underset{\text{Salzsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Chlor.}}{3\,Cl_2}$$

Die Destillation muss in Glasgefässen vorgenommen werden, zweckmässig benutzt man, da es sich meist um nicht zu grosse Mengen handeln wird, nicht zu enghalsige Rundkolben.

Man beschickt den Rundkolben *a*, welcher bis zu 3—5 Liter Fassungsvermögen haben kann, mit 10 Theilen weissen trocknen Kochsalzes in groben Krystallen[1]) so weit, dass der Kolben etwa zur Hälfte angefüllt ist, setzt ihn darauf in das Sandbad *b* ein, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen (oder einem paraffinirten Kork), welcher ein Welter'sches Sicherheitsrohr *c* und das Gasableitungsrohr *d* enthält. Das letztere wird an das kleine, mit etwas destillirtem Wasser angefüllte Waschgefäss *f* angeschlossen und dieses mit der Absorptionsflasche *g* in der angegebenen Weise verbunden. Die Flasche *g* wird in ein Gefäss *h* gestellt, in welchem sie durch Eingiessen von kaltem Wasser gekühlt werden kann. Die Absorptionsflasche *g* ist bis zu etwa $^3/_4$ ihres Rauminhaltes mit destillirtem Wasser (auf 10 Theile in Arbeit genommenes Kochsalz rechne man 15 Theile Wasser) angefüllt, in welches das Gasableitungsrohr *i* nur etwa 1 cm tief eintaucht. Wenn der ganze Apparat ordnungsmässig

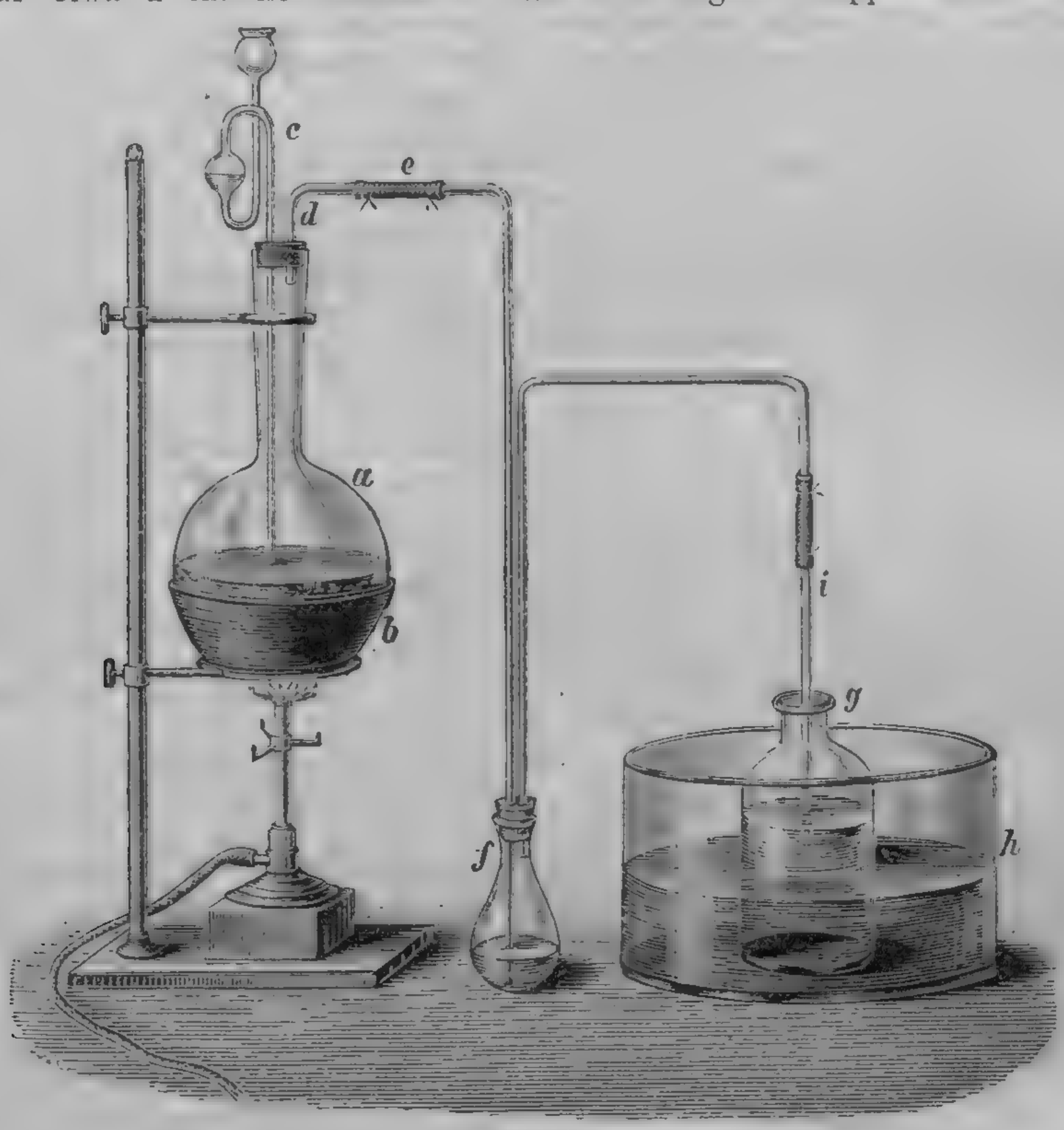


Fig. 19.

zusammengestellt ist, giesst man durch die Welter'sche Sicherheitsröhre (auf je 10 Theile Kochsalz) allmählich ein kaltes Gemisch aus 18 Theilen arsenfreier Schwefelsäure, von 1,83 spez. Gewicht und 4 Theilen Wasser. Es findet alsbald eine Entwickelung von Chlorwasserstoffgas statt, welches in der Waschflasche *f* gewaschen und in dem Gefäss *g* absorbirt wird.

Um bei der Darstellung keine Ueberraschungen zu erleben, beachte man folgende Winke: Bei Verarbeitung einigermassen grösserer Mengen von Kochsalz wähle man nicht zu enge Gasleitungsröhren. Es sind z. B. für 500 gr Kochsalz Glasröhren von 0,5 cm, für 1—2 k Kochsalz solche von 0,7—0,8 cm lichter Weite erforderlich. Man giesse ferner die vorher verdünnte Schwefelsäure nicht auf einmal auf das Kochsalz, sondern in mehreren Antheilen. Bei Benutzung von grob krystallisirtem Kochsalz fliesst die Schwefelsäure ohne Weiteres nach dem Boden des Kolbens.

Wenn die Entwickelung bei gewöhnlicher Temperatur, und nachdem in 3—4 Portionen die gesammte Schwefelsäure aufgegossen ist, nicht mehr fortschreitet, so unter-

---

[1]) Welches frei ist von zufälligen organischen Beimengungen, wie Papierresten, Holzstückchen etc.

stützt man die Reaktion durch Anwärmen des Sandbades. Hierbei lasse man sich nicht verleiten, zu schnell zu erhitzen, sondern wappne sich mit etwas Geduld. Die Entwickelung von Salzsäuredämpfen wird allmählich lebhafter und wenn man das Erhitzen richtig regelt, so erhält man einen ruhigen, ununterbrochenen Salzsäurestrom. Würde man, namentlich anfangs, zu schnell erhitzen, so könnte es vorkommen, dass die Entwickelung des Salzsäuregases so heftig wird, dass Stopfen und Inhalt des Entwickelungsgefässes herausgeschleudert werden. In solchem Falle entferne man sich nach Abstellen des Feuers sofort aus dem betreffenden Lokale, bez. sorge man für das Lüften von Fenstern und Thüren.

Unter den angegebenen Verhältnissen erfolgt die Austreibung des Chlorwasserstoffes aus dem Kochsalze bei einer Wärme von 60—95° C., bei einer stärkeren Verdünnung der Schwefelsäure würde auch eine höhere Temperatur nothwendig sein. — Zum Waschen des Salzsäuregases nehme man eine nicht zu grosse Flasche und fülle in diese nicht zu viel destillirtes Wasser ein. Das Einleitungsrohr in das Absorptionsgefäss *g* braucht nur etwa 1 cm tief in das vorgelegte Wasser einzutauchen, denn erstlich ist Salzsäuregas in Wasser ungemein leicht löslich, dann aber ist wässrige Salzsäure schwerer als Wasser, so dass die mit Salzsäure gesättigten oberen Flüssigkeitsschichten zu Boden sinken, während das leichtere, salzsäureärmere Wasser sich stets an der Oberfläche bei dem Einleitungsrohre befindet. Wenn der Inhalt des Absorptionsgefässes zu warm wird, so muss für genügende Kühlung Sorge getragen werden. Die Beendigung der Entwickelung zeigt sich daran, dass die Gasblasen unregelmässig auftreten und das Waschgefäss in Folge des überdestillirenden Wassers sehr warm wird.

Die in der Vorlage gesammelte Säure wird das Volumen von fast 18½ Theilen Wasser einnehmen, circa 20,8 Theile wiegen und ein spez. Gewicht von circa 1,138 haben, welches einem Gehalt von 28 Proz. Chlorwasserstoff entspricht (vergl. weiter unten die Gehaltstabelle). Um sie auf den Gehalt von 25 Proz. Chlorwasserstoff zu bringen, wäre sie bei einem spez. Gewicht von 1,138 und einem Gewicht von 20,8 Theilen ($25 : 28 = 20{,}8 : x = 23{,}28$) bis auf 23,28 Theile mit destillirtem Wasser zu vermehren oder mit 2,48 Theilen Wasser zu verdünnen. Um diese Operation direkt mit dem Destillat vornehmen zu können, ist es angezeigt, von dem Vorlagegefäss vor der Verwendung genaue Tara zu nehmen. Die theoretische Ausbeute aus 10 Theilen Chlornatrium beträgt 6,23 Theile Chlorwasserstoff oder ($4 \times 6{,}23 =$) 24,9 Theile 25prozentiger Salzsäure, denn $58{,}5\,(NaCl) : 36{,}5\,(HCl) = 10 : x\,(= 6{,}23)$.

War die verwendete Schwefelsäure frei von Arsen und von Stickstoffsäuren, so ist die erhaltene Salzsäure auch frei von Arsen und von Chlor. War das Kochsalz mit organischen Substanzen (Staub, Papierfasern u. s. w.) verunreinigt, so kann durch Einwirkung der letzteren auf Schwefelsäure sich Schweflige Säure gebildet haben; hatte das Kochsalz Eisen enthalten, so wird, da Eisenchlorid mit Salzsäuredämpfen flüchtig ist, die Salzsäure eisenhaltig ausfallen; man muss daher ein möglichst weisses, eisenfreies Kochsalz auswählen.

Arsenfreie englische Schwefelsäure zu erhalten, wird nicht schwer fallen. Dagegen enthält wohl jede englische Schwefelsäure Stickstoffsäuren. Auf diese letzteren ist die Schwefelsäure daher zu untersuchen und ist diese Verunreinigung constatirt, so muss man dieselbe in folgender Weise beseitigen. Man versetzt 100 Theile der Schwefelsäure in einem kurzhalsigen Kolben allmählich mit 1,5 Theilen trocknem Kochsalz, agitirt nnd erhitzt dann im Sandbade unter einem gut ziehenden Schornsteine bis auf circa 160°. Dadurch werden alle die Stickstoffoxyde beseitigt, welche mit dem Chlorwasserstoffgase Chlor bilden können. Die Verdünnung der Schwefelsäure geschieht zu dem Zwecke, um das sich bildende Natriumdisulfat leichter löslich zu machen und dadurch das Schäumen des Kolbeninhaltes zu ermässigen.

Fig. 20.

Rückstand aus der Salzsäurebereitung. Der Rückstand von der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure ist ohne besonderen Werth und wird gewöhnlich fortgeworfen, dennoch kann er verschiedene Verwendung finden. Man kann

aus ihm unter anderem durch Umkrystallisiren ein schön krystallisirtes Natriumdisulfat darstellen, zu Zwecken der quantitativen Analyse. Gelöst in Wasser ist er besonders geeignet, als Ersatz der verdünnten Schwefelsäure zum Putzen von Messing und Kupfer.

Will man den Rückstand einfach beseitigen, so füllt man den Kolben bis zu seiner Oeffnung ganz mit Wasser und stellt ihn umgekehrt in ein Holzgefäss mit Wasser; der Rückstand löst sich dann allmählich, indem die schwerere Lösung abwärts sinkt, um einer neuen Portion Wasser den Zutritt zur Salzmasse zu gestatten. (Fig. 20.)

Vorgang. Die Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure, erfolgt einfach in der Weise, dass die stärkere Schwefelsäure die schwächere Salzsäure verdrängt und an deren Stelle tritt unter Bildung von Salzsäure und schwefelsaurem Natrium. Der Verlauf dieser Reaktion würde sich in einfachster Weise durch folgende Gleichung interpretiren lassen:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

$2 \times 58{,}5 = 117 \qquad 98$

mit anderen Worten 1 Mol. Schwefelsäure ($H_2SO_4 = 98$) würde hinreichen, um 2 Mol. Kochsalz ($2\,NaCl = 117$) zu zersetzen, oder zur Zersetzung von 10 Theilen Kochsalz würden 8,37 Theile Schwefelsäure hinreichen.

In der That veranschaulicht diese Gleichung auch den Endverlauf der Reaktion; wenn man dieselbe jedoch in ihrem Verlaufe verfolgt, so lassen sich zwei Stadien unterscheiden.

In dem ersten Stadium, welches schon bei niedriger Temperatur (100 bis 110°) zu Ende geführt wird, wirkt die Schwefelsäure auf das Kochsalz ein unter Bildung von Salzsäure und Natriumdisulfat (d. i. saurem schwefelsaurem Natrium), und zwar entsteht das letztere auch dann, wenn man einen Ueberschuss von Kochsalz anwendet:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumdisulfat.}}{NaHSO_4}$$

In dem zweiten Stadium der Reaktion wirkt das Natriumdisulfat auf das noch vorhandene Kochsalz ein unter Freimachung von Salzsäure, aber diese Reaktion

$$\underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{Natriumdisulfat}}{NaHSO_4} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

verläuft erst bei sehr viel höherer Temperatur und zwar bei 300° C. und darüber hinaus.

Da unter diesen Umständen die benutzten Glasgefässe in der Regel durch Springen zu Grunde gehen, so zieht man es vor, so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass das gesammte Kochsalz unter Bildung von Natriumdisulfat zersetzt wird, so dass also die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur zu Ende geführt wird:

$$\underset{\substack{58{,}5\text{ Kochsalz}}}{NaCl} + \underset{\substack{98\text{ Schwefelsäure}}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumdisulfat.}}{NaHSO_4} + HCl.$$

Man benutzt auf 1 Mol. (58,5) Kochsalz = 1 Mol. (98) Schwefelsäure oder für 10 Theile Kochsalz rund 18 Theile Schwefelsäure.

Salzsäuregas, continuirliche Apparate. In dem chemischen Laboratorium wird bei der Analyse sowohl wie bei der Synthese häufig Salzsäure in Gasform gebraucht. Dieselbe durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure darzustellen, ist unbequem. Bequemer sind nachfolgende Entwickelungsmethoden.

1. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf rauchende Salzsäure (P. W. Hofmann): Man bringt in einen 2—4 Liter fassenden Kochkolben 0,5—1 Liter rauchende Salzsäure und verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, welcher in einer Bohrung einen kurzen Glashahntrichter, in der anderen ein Gasabzugsrohr enthält. Der Glashahntrichter wird mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt und für gewöhnlich geschlossen gehalten. — Zum Gebrauche lässt man durch den Glashahntrichter tropfenweise oder in dünnem Strahle concentrirte Schwefel-

säure zu der rauchenden Salzsäure hinzutreten, worauf eine ruhige Entwickelung von Salzsäuregas erfolgt. Hierbei wirkt die Schwefelsäure wasserentziehend und veranlasst hierdurch, sowie durch die gleichzeitig eintretende Temperatursteigerung das Entweichen gasförmiger Salzsäure. (Fig. 21.)

2. **Durch Zersetzen von Metall-Chloriden im Kipp'schen Apparate.** Nach Neumann (Journ. prakt. Chem. 37, 342) zersetzt man Carnallit[1]) im Kipp'schen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure und erhält bei Anwendung von 0,5 k Carnallit einen mehrere Tage andauernden Gasstrom. de Koninck (Zeitschr. anal. Chem. 19, 467) benutzt für den gleichen Zweck Stücke von sublimirtem Salmiak und concentrirte Schwefelsäure. Der von ihm benutzte Apparat ist von dem Kipp'schen etwas abweichend.

Will man Chlorwasserstoff als völlig trocknes Gas benutzen, so leitet man die Dämpfe zunächst durch concentrirte Schwefelsäure und alsdann noch über Chlorcalcium. Aufzufangen ist es über Quecksilber oder dadurch, dass man es an den Boden völlig trockner Flaschen leitet und dadurch die Luft verdrängen lässt.

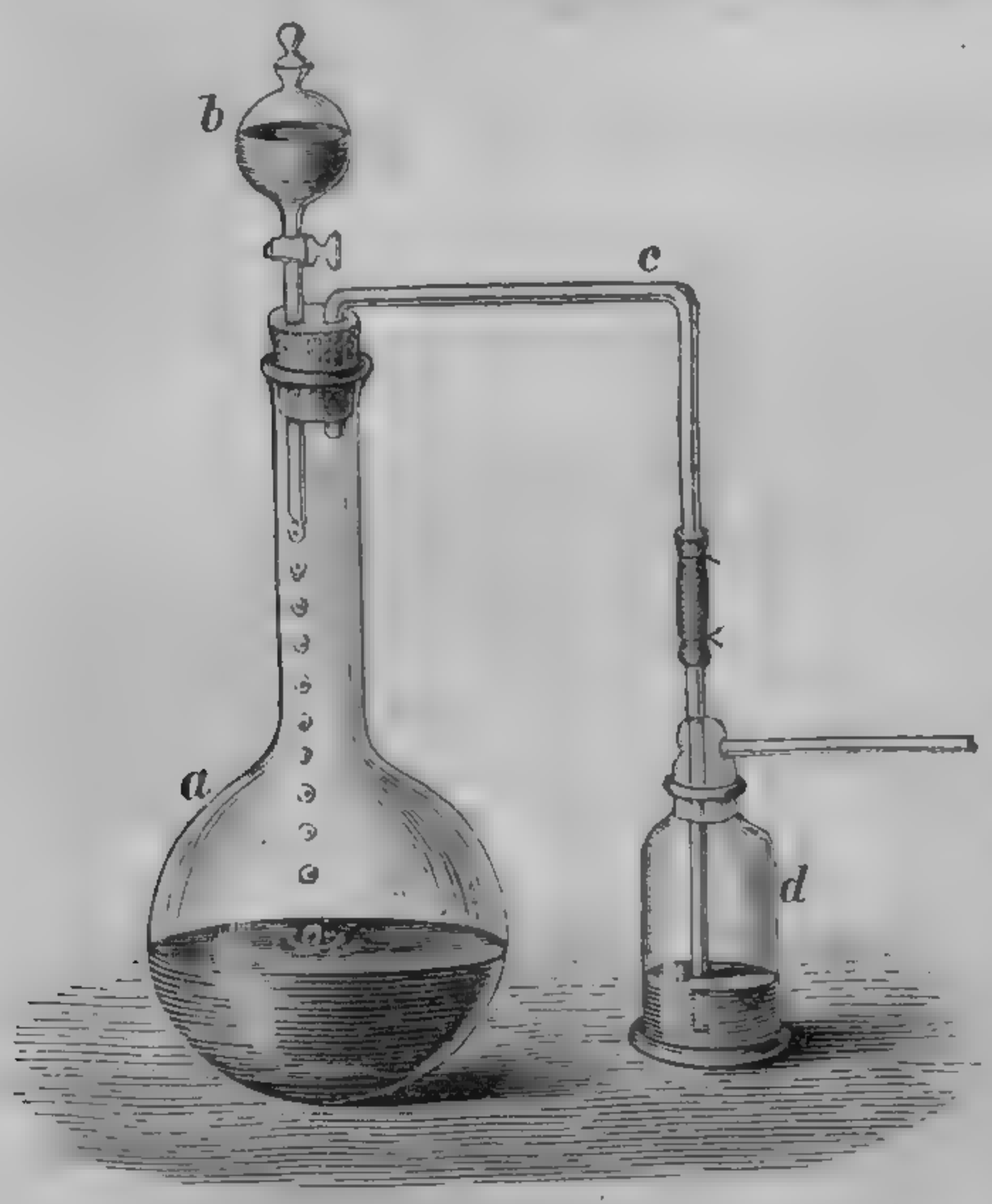


Fig. 21.

Eigenschaften des gasförmigen Chlorwasserstoffs. Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, an der Luft rauchendes, eigenthümlich, stechend sauer riechendes und schmeckendes Gas, welches bei -4^0 durch einen Druck von 25 Atmosphären oder bei $+10^0$ durch einen Druck von 40 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei -102^0 noch flüssig ist, bei $-115{,}7^0$ aber zu farblosen Krystallen erstarrt, welche bei $-112{,}5^0$ schmelzen. Das spez. Gewicht des Chlorwasserstoffs ist (H = 1) = 18,25 bez. (Luft = 1) 1,26; ein Liter Chlorwasserstoff wiegt bei 0^0 C. und 760 mm Barometerstand = 1,63 gr.

In Wasser ist Chlorwasserstoff sehr leicht löslich; die wässrigen Lösungen reagiren, riechen und schmecken sauer und werden Salzsäure genannt. 1 Raumtheil Wasser von 0^0 löst bei 760 mm Barometerstand = 503 Raumtheile, bei 15^0 dagegen = 450 Raumtheile Chlorwasserstoff. — Sehr concentrirte wässrige Lösungen lassen schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas entweichen und rauchen daher an der Luft. Eine wässrige Lösung von 1,190 spez. Gewicht beginnt bei 60^0 C. zu sieden. Es entweicht zunächst fast nur gasförmige Salzsäure, während die Temperatur bei fortgesetztem Erhitzen allmählich bis auf 110^0 C. steigt und hier constant bleibt. Bei 110^0 destillirt reine Säure von 1,104 spez. Gewicht mit einem Gehalte von 20,17 % Chlorwasserstoff. Werden verdünnte wässrige Lösungen von Salzsäure erhitzt, so beginnen sie bei 100^0 zu sieden; es entweicht jedoch im Wesentlichen nur Wasserdampf und die Lösung wird reicher an Chlorwasserstoff. Allmählich steigt der Siedepunkt auf 110^0 und bei dieser Temperatur destillirt dann die 20,17 procentige Salzsäure von 1,104 spez. Gewicht über, deren Zusammensetzung einem Hydrate $HCl + 8H_2O$ entspricht.

Ein festes, krystallisirbares Hydrat $HCl + 2H_2O$ entsteht durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in rauchende Salzsäure bei -22^0 C. Es schmilzt bei -18^0 C.

---

[1]) Carnallit ist ein in Stassfurt vorkommendes Mineral der Formel $KCl + 2MgCl_2 + 2H_2O$.

Eigenschaften der Salzsäure des Arzneibuches. Als Acidum hydrochloricum, Salzsäure, hat das Arzneibuch eine Lösung von Salzsäuregas in Wasser aufgenommen, welche fast genau **25%** HCl enthält.

Dieselbe ist eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spez. Gewicht bei 15^0 C., welche alle für den Chlorwasserstoff bekannten Eigenschaften zeigt.

Sie besitzt einen eigenthümlich saueren Geruch und (selbst in grosser Verdünnung) saueren Geschmack, und röthet den blauen Lackmusfarbstoff. Auf Zusatz von Silbernitratlösung giebt sie einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{Ag\,NO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Silberchlorid}}{Ag\,Cl} + \underset{\text{Salpetersäure,}}{HNO_3}$$

der in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit löslich ist. — Bringt man in die Nähe der Salzsäure einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab, so bilden sich Nebel von Ammoniumchlorid ($NH_4\,Cl$ = Salmiak). Bringt man in ein Probirrohr eine Messerspitze voll Braunstein (Mangansuperoxyd MnO_2; siehe unter Aqua Chlori), übergiesst diesen mit Salzsäure und erwärmt gelinde über einer kleinen Flamme, so erfolgt Entwickelung von Chlordämpfen. Dieselben sind charakterisirt durch ihre Schwere, ihre grüne Färbung, durch den erstickenden Geruch und dadurch, dass sie ein befeuchtetes Stück (rothes oder blaues) Lackmuspapier sofort bleichen.

In chemischer Hinsicht besitzt die Salzsäure lediglich die Eigenschaften einer Säure, d. h. sie bildet mit einer Reihe von Metallen, Metalloxyden und Metallhydroxyden (Basen) Salze; dagegen kommen ihr weder reduzirende noch oxydirende Eigenschaften zu.

Die Salze der Salzsäure heissen Chloride, und zwar sind sie der Mehrzahl nach normale Salze der Formel MCl, wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet. Saure Salze bildet die Salzsäure als Typus der einbasischen Säuren nicht, dagegen sind basische Salze = basische Chloride (d. h. Verbindungen von neutralen Chloriden mit Metalloxyd oder Hydroxyd) bekannt, z. B. Zinkoxychlorid = $Zn\,Cl_2\,.\,Zn\,(OH)_2$.

Mit den Alkoholen bildet die Salzsäure Ester, welche auch als Substitutionsprodukte der betreffenden Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können. Dieselben entstehen schon durch Sättigung der bezüglichen Alkohole mit Salzsäuregas, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5\,.\,OH} + \underset{\text{Salzsäure}}{H\,Cl} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Salzsäure-Aethylester = Aethylchlorid} \\ \text{= Monochloräthan.}}}{C_2H_5\,Cl}$$

Eine für die organische Synthese wichtige Eigenschaft der (wasserfreien) Salzsäure ist deren wasserentziehende Wirkung. Daher dient gasförmige Salzsäure sehr häufig als Condensationsmittel in der organischen Synthese, z. B. bei der Darstellung organischer Säureester. So entsteht u. a. Zimmtsäureäthylester, wenn man eine Lösung von Zimmtsäure in Aethylalkohol mit gasförmiger Salzsäure sättigt:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5\,CH=CH-COO\;H} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{HO\,.\,C_2H_5} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Zimmtsäureäthylester.}}{C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5}$$

Das bei der Reaktion sich bildende Wasser wird durch Vermittelung des Salzsäuregases aus den Elementen der Zimmtsäure und des Aethylalkohols abgespalten.

Prüfung. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung lässt die Klarheit und Farblosigkeit sowie völlige Flüchtigkeit der Salzsäure feststellen und auf Verunreinigungen durch Arsen, Chlor, Metalle, Schwefelsäure, Eisen Rücksicht nehmen, ausserdem den Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff feststellen. Man verfährt wie folgt:

1. Um die Klarheit und Farblosigkeit der Salzsäure festzustellen, füllt man ein Probirglas von weissem Glase nahezu vollständig mit der Salzsäure an und beobachtet über einem weissen Untergrunde und bei auffallendem sowohl wie bei durchfallendem Lichte. Eine Trübung kann von sehr verschiedenen Substanzen herrühren, z. B. von Kieselsäure, welche meist aus den Aufbewahrungsgefässen stammt, auch von organischen Stoffen, z. B. Kork. Gelbliche Fär-

bung der Säure könnte durch einen Eisen-(chlorid)-gehalt, aber auch durch Anwesenheit von freiem Chlor verursacht werden. (Nach Backelandt entsteht in der Salzsäure freies Chlor, wenn dieselbe zu gleicher Zeit der Einwirkung der Luft und des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt ist.)

2. Die Flüchtigkeit ermittelt man am besten in der Weise, dass man 5—10 ccm Salzsäure in einer blanken Platinschale oder 5—10 Tropfen in einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdunstet. Platinschale und Uhrglas müssen beide blank bleiben. Ein Rückstand kann von Metallsalzen, auf welche zum Theil in den späteren Prüfungen Rücksicht genommen ist, aber auch von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) herrühren. Im letzteren Falle würde der Rückstand unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinen und bei stärkerem Erhitzen sich verflüchtigen. Das Ammoniumchlorid kommt in der Regel dadurch in die Salzsäure, dass die letztere Ammoniak aus der Luft anzieht. Da Hals und Stopfen der Salzsäuregefässe sehr häufig mit Salmiakkrystallen überzogen sind, so versäume man nicht, das Gefäss vor Anstellung der Prüfung sauber abzuwischen.

3. Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Arsengehalt der Salzsäure. Ein solcher würde anzunehmen sein, wenn innerhalb 1 Stunde eine bräunliche oder braune Färbung oder ein eben solcher Niederschlag sich zeigen würde. Angeblich sollen sich so noch $^1/_{100}$ mgr Arsen in 1 ccm Salzsäure erkennen lassen. Vergl. über diese Prüfung S. 92 unter arsenfreie Salzsäure.

4. Man verdünnt 6 ccm Salzsäure mit 30 ccm Wasser. Zu 10 ccm dieser Lösung fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu; es darf Violett- oder Blaufärbung nicht eintreten. Dieselbe würde auf die Anwesenheit von freiem Chlor hinweisen. Das letztere scheidet aus dem Jodzink freies Jod ab, welches mit der vorhandenen Stärke blaue Jodstärke giebt. Die Blaufärbung darf weder sofort eintreten, noch sich nach 2 Minuten beobachten lassen, wenn die Mischung an einen dunklen Ort gestellt wurde. Nach einiger Zeit entsteht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes in jeder saueren Jodzinkstärkelösung blaue Jodstärke.

5. Weitere 10 ccm dieser (1 : 6) verdünnten Salzsäure mischt man mit 15—20 ccm starken Schwefelwasserstoffwassers: es darf eine Veränderung, d. h. Färbung der Flüssigkeit oder Bildung eines Niederschlages nicht eintreten. Diese Prüfung richtet sich gegen das Vorhandensein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbarer Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zinn; indessen ist dabei zu beachten, dass in so stark saurer Flüssigkeit kleine Mengen dieser Metalle sich der Beobachtung entziehen. Allerdings würden diese Verunreinigungen auch bei der Prüfung der Säure auf Flüchtigkeit (sub 2) sich zu erkennen geben. Eine nach einiger Zeit auftretende weissliche Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

6. Fügt man zu weiteren 10 ccm der, wie angegeben (1 : 6), verdünnten Salzsäure etwas Baryumnitratlösung, so darf innerhalb 5 Minuten die Flüssigkeit sich nicht verändern, d. h. es darf eine (weisse) Trübung nicht eintreten. Dieselbe würde aus Baryumsulfat bestehen und anzeigen, dass die Salzsäure Schwefelsäure enthält. War die Flüssigkeit klar geblieben, so tropft man zu weiteren 10 ccm der wie angegeben verdünnten Salzsäure so viel Zehntel-Normal-Jodlösung hinzu, dass sie schwach gelb gefärbt erscheint; fügt einige Tropfen Baryumnitratlösung hinzu und beobachtet wiederum. Es darf auch jetzt innerhalb 5 Minuten eine Trübung nicht auftreten. Wäre die Säuremischung auf Zusatz von Baryumnitratlösung klar geblieben, dagegen in der mit Jod versetzten Mischung eine Trübung aufgetreten, so würde dies die Anwesenheit von schwefliger Säure anzeigen. Die letztere wird nämlich durch das zugefügte Jod zu Schwefelsäure oxydirt, worauf Bildung von unlöslichem, schwefelsaurem Baryum erfolgt, während schwefligsaures Baryum in Salzsäure relativ leicht löslich ist:

$$SO_3H_2 + O\,\vdots H_2 \cdots J_2 = 2HJ + H_2SO_4$$

Schweflige Säure — Wasser — Jod — Jodwasserstoff — Schwefelsäure.

7. 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden. Sofort sich einstellende Bläuung (Berliner Blau) oder ein sofort auftretender blauer Niederschlag würden Verunreinigung durch Eisenoxydsalze (Eisenchlorid $FeCl_3$) anzeigen. Tritt die Färbung und der Niederschlag erst nach einiger Zeit ein, so sind sie zu vernachlässigen, da sie dann wahrscheinlich auf Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure durch den Luftsauerstoff zurückzuführen sind.

Tabelle

über den Chlorwasserstoffgehalt der flüssigen Salzsäure von verschiedenem spez. Gew.
Temperatur 15° C. (Hager.)

Proc. Chlorwasserstoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlorwasserstoff	Spez. Gewicht
41	1,2013	31,25	1,1551	21,5	1,1056	11,75	1,0573
40,75	1,2002	31	1,1539	21,25	1,1044	11,5	1,0561
40,5	1,1991	30,75	1,1526	21	1,1031	11,25	1,0549
40,25	1,1980	30,5	1,1513	20,75	1,1019	11	1,0537
40	1,1969	30,25	1,1501	20,5	1,1007	10,75	1,0524
39,75	1,1958	30	1,1488	20,25	1,0994	10,5	1,0512
39,5	1,1947	29,75	1,1475	20	1,0982	10,25	1,0500
39,25	1,1936	29,5	1,1462	19,75	1,0969	10	1,0488
39	1,1925	29,25	1,1450	19,5	1,0957	9,75	1,0475
38,75	1,1913	29	1,1437	19,25	1,0945	9,5	1,0463
38,5	1,1902	28,75	1,1424	19	1,0932	9,25	1,0451
38,25	1,1890	28,5	1,1412	18,75	1,0920	9	1,0439
38	1,1878	28,25	1,1399	18,5	1,0907	8,75	1,0427
37,75	1,1867	28	1,1386	18,25	1,0895	8,5	1,0414
37,5	1,1855	27,75	1,1373	18	1,0883	8,25	1,0402
37,25	1,1844	27,5	1,1361	17,75	1,0870	8	1,0390
37	1,1833	27,25	1,1348	17,5	1,0858	7,75	1,0378
36,75	1,1821	27	1,1335	17,25	1,0845	7,5	1,0366
36,5	1,1810	26,75	1,1323	17	1,0833	7,25	1,0353
36,25	1,1798	26,5	1,1310	16,75	1,0821	7	1,0341
36	1,1787	26,25	1,1297	16,5	1,0807	6,75	1,0329
35,75	1,1775	26	1,1284	16,25	1,0795	6,5	1,0317
35,5	1,1763	25,75	1,1272	16	1,0783	6,25	1,0305
35,25	1,1752	25,5	1,1260	15,75	1,0770	6	1,0292
35	1,1739	25,25	1,1248	15,5	1,0758	5,75	1,0280
34,75	1,1727	25	1,1236	15,25	1,0746	5,5	1,0268
34,5	1,1714	24,75	1,1223	15	1,0733	5,25	1,0256
34,25	1,1702	24,5	1,1210	14,75	1,0721	5	1,0244
34	1,1689	24,25	1,1197	14,5	1,0709	4,75	1,0231
33,75	1,1677	24	1,1184	14,25	1,0696	4,5	1,0219
33,5	1,1664	23,75	1,1171	14	1,0684	4,25	1,0207
33,25	1,1652	23,5	1,1158	13,75	1,0672	4	1,0195
33	1,1639	23,25	1,1145	13,5	1,0659	3,5	1,0170
32,75	1,1627	23	1,1132	13,25	1,0647	3	1,0146
32,5	1,1614	22,75	1,1119	13	1,0635	2,5	1,0122
32,25	1,1602	22,5	1,1107	12,75	1,0622	2	1,0097
32	1,1589	22,25	1,1094	12,5	1,0610	1,5	1,0073
31,75	1,1577	22	1,1081	12,25	1,0598	1	1,0048
31,5	1,1564	21,75	1,1069	12	1,0585	0,5	1,0024

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spez. Gew. einer Chlorwasserstoffsäure

von 28—35 Proc. ungefähr um 0,0005
" 20—27 " " " 0,0004
" 13—19 " " " 0,0003.

8. Gehaltsbestimmung: 5 ccm Salzsäure sollen 38,5 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man pipettirt 5 ccm der bei 15° C. temperirten Salzsäure in ein Kölbchen, welches bereits 20—30 ccm Wasser enthält, fügt 3—5 Tropfen Phenolphthaleïnlösung hinzu und lässt nun von der gleichfalls auf 15° C. temperirten Normal-Kalilauge bis zu 2—3 Minuten andauernder Rothfärbung zufliessen. Hierzu sollen 38,5 ccm erforderlich sein. Da 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,0365 gr Chlorwasserstoff (HCl) neutralisirt, so werden 38,5 ccm 38,5 × 0,0365 gr d. h. = 1,40525 gr Chlorwasserstoff sättigen. Diese Menge ist aber in 5 ccm Salzsäure enthalten, welche unter Berücksichtigung des angegebenen spez. Gewichtes (5 × 1,124) = 5,620 gr wiegen. Um den Prozentsatz an Chlorwasserstoff zu finden, muss man daher folgende Gleichung ansetzen: 5,62 gr Salzsäure enthalten 1,40525 gr Chlorwasserstoff, 100 gr enthalten x,

$$5{,}62 : 1{,}40525 = 100 : x$$
$$x = 25{,}00\ \%.$$

Daher enthält die Salzsäure des Arzneibuches rund 25 % Chlorwasserstoff HCl.

Arsenfreie Salzsäure. Das Arzneibuch lässt die Salzsäure auf einen Gehalt an Arsen mittels Zinnchlorür prüfen. Nach Flückiger soll es möglich sein, mit Hilfe dieser Reaktion noch $^1/_{100}$ mgr Arsen in 1 ccm Salzsäure nachzuweisen.

Für pharmazeutische Zwecke wird man eine Salzsäure, welche die Prüfung des Arzneibuches aushält, wohl für hinreichend rein erklären können. Anders liegen die Sachen bei der toxikologischen Analyse, welche die Verwendung einer absolut arsenfreien Salzsäure voraussetzt.

Was zunächst die Darstellung solcher absolut arsenfreien Salzsäure anlangt, so ist von Otto (Berl. Ber. 1886, 1903) empfohlen worden, die auf 1,12 spez. Gewicht mit Wasser verdünnte rohe[1]) Salzsäure mehrfach mit Schwefelwasserstoff zu behandeln und die nach dem Absetzen filtrirte Säure zu destilliren.

Beckurts (Arch. Pharm. 1884, 684) versetzt die möglichst concentrirte Säure pro Liter mit circa 20 ccm Eisenchlorürlösung und einem Stückchen Blumendraht und destillirt. Das erste Drittel des Destillates wird als arsenhaltig verworfen, die Hauptmenge ist arsenfrei, aber etwas eisenhaltig. (Beruht auf Abscheidung des Arsens als flüchtiges Arsentrichlorid $AsCl_3$.)

Bensemann fügt Kaliumchlorat hinzu und destillirt von der nicht flüchtigen Arsensäure ab. Nicht immer erfolgreich, weil sich wieder flüchtiges Arsentrichlorid zurückbilden kann.

Hager entfernt das Arsen durch Kupferbleche (Pharm. Ztg. 31, 401); s. unter Darstellung.

Bettendorff fügt Zinnchlorür oder Zinnmetall zu und destillirt die von dem abgeschiedenen metallischen Arsen getrennte Flüssigkeit. (Zeitschr. f. Chem. 1869, 1492.)

Jede dieser Methoden hat ihre Vertheidiger und Kritiker gefunden, so dass es schwer ist, eine als die zuverlässigste hinzustellen.

Wenn man jedoch den Umstand in Betracht zieht, dass alle wirklich arsenfreie Salzsäure stets zinnhaltig ist, wird man mit der Annahme kaum fehlgehen, dass die Fabriken nach dem Bettendorff'schen Verfahren arbeiten.

Die Prüfung der absolut arsenfreien Salzsäure hat in der Weise zu geschehen, dass man 1—2 Liter auf das spez. Gewicht 1,104 verdünnt, einige Kaliumchloratkrystalle zufügt und nun in einer echten Porzellanschale unter bisweiligem Zusatz von Wasser (um Bildung von flüchtigem $AsCl_3$ zu vermeiden) auf ein kleines Volumen einengt. Diesen Verdampfungsrückstand prüft man im Marsh'schen Apparate unter Verwendung von reinem Zink, wobei nach 10—12stündigem Erhitzen des Glührohres sich ein Arsenspiegel — und sei er auch noch so schwach — nicht zeigen darf.

Bezüglich der von dem Arzneibuch aufgenommenen Prüfung kann das Bedauern nicht unterdrückt werden, dass nicht eine den Marsh'schen Apparat benutzende Prüfung gewählt wurde. Es liegt in der That kein Grund vor, den Apotheker immer mehr von den in der analytischen Chemie gebräuchlichen und bewährten Methoden abzudrängen.

So lange die Pharm. Germanica II. in Kraft war, galt der Gutzeit'sche

---

[1]) Es ist nothwendig, rohe Salzsäure zu nehmen, da die letzten Spuren Arsen nur bei Gegenwart von Verunreinigungen ausfallen, welche mit Schwefelwasserstoff Niederschläge bilden.

Arsennachweis als unübertrefflich, heute greift man auf die Bettendorff'sche Methode zurück. Hoffentlich erleben wir es noch, dass man zu dem Verfahren nach Marsh-Berzelius zurückkehrt.

Aufbewahrung. Wie alle Säuren, werde auch die Salzsäure in mit Glasstopfen versehenen Glasgefässen und zwar vor ammoniakhaltiger Luft möglichst geschützt aufbewahrt. Da sie durch den Einfluss des direkten Sonnenlichtes (s. vorher) unter Bildung von freiem Chlor zersetzt wird, auch eine hohe Dampfspannung besitzt, so bewahre man grössere Vorräthe im Keller an einem schattigen Orte, in der Offizin nicht zu grosse Mengen, am besten in einem besonderen Säureschränkchen (*Acida* signirt) auf. Das letztere empfiehlt sich schon deshalb, weil Salzsäuredämpfe die Emaille der Standgefässaufschriften beschädigt. Zweckmässig ist es auch, die Säureflaschen auf Porzellanuntersätze zu stellen. Als Schild für Säureflaschen wählt man entweder säurefeste weissrothe Emailleschilder, oder Kaehler's patentirte verdeckte Schilder; radirte Emailleschilder sind in den letzten Jahren vielfach beanstandet worden. Dass die Salzsäure vorsichtig aufzubewahren ist, ergiebt sich aus dem Text des Arzneibuches.

Beim Bezuge grösserer Mengen von Salzsäure in Ballons empfiehlt es sich, den Inhalt derselben möglichst bald in Flaschen von etwa 5 Litern abzufüllen, da Salzsäure in Ballons allen möglichen Zufälligkeiten ausgesetzt ist.

Dispensation. Ist Salzsäure in Mixturen verschrieben, so beachte man, dass die Salzsäure stets der fertigen Mixtur als letzter Bestandtheil zuzusetzen ist, da im umgekehrten Falle alle nach der Salzsäure zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten, z. B. das destillirte Wasser, die Sirupe etc. salzsäurehaltig werden. — Unverdünnte Salzsäure ist stets in Glasstopfengläsern abzugeben.

Wirkung und Anwendung. Im unverdünnten Zustande wirkt Salzsäure auf Haut und Schleimhäute ätzend und ruft, in den Magen gebracht, heftige Magenentzündung hervor. Gegenmittel sind Eiweiss, Milch, Seife; kohlensaure Alkalien sind wegen der heftigen Kohlensäureentwickelung unzweckmässig. — In starker Verdünnung wirkt Salzsäure contrahirend auf die Gewebe, gährungs- und fäulnisswidrig.

Man verwendet sie äusserlich als Aetzmittel fast gar nicht mehr, nur selten noch in Pinselsäften und Mundwässern bei entzündlichen Processen (Stomatitis) des Zahnfleisches, bisweilen zu reizenden Fussbädern: für letzteren Zweck wird meist die rohe Salzsäure verwendet, aber nur auf ausdrückliche Verordnung des Arztes.

Innerlich giebt man sie in sehr starker Verdünnung (0,5—1,0 : 200) als anregendes, hauptsächlich verdauungsbeförderndes, puls- und temperaturherabsetzendes Mittel bei gestörter Verdauung, abnormen Gährungsprozessen im Magen, Sommerdiarrhöen, bei fieberhaften Infektionskrankheiten (Masern, Scharlach etc.), zur Ueberführung einer alkalischen Reaktion des Harnes in die saure. — Die unangenehme Einwirkung auf die Zähne kann man durch reichlichen Zusatz von Zuckersäften, oder durch Verordnung mit schleimigen Substanzen (*Decoctum Althaeae*), am besten aber dadurch vermeiden, dass man die Salzsäuremixturen mit Hülfe eines Strohhalmes trinken lässt. Zum längeren Gebrauche empfiehlt sich auch die Verwendung in Pillen oder Dragées 5 gr Säure und 5 gr Glycerin geben mit 8,5—9 gr Traganthpulver eine gute Pillenmasse. Die Pillen sind in Gläsern abzugeben.

Rauchende Salzsäure, *Acidum hydrochloricum fumans*, heisst im Handel eine Salzsäure von spez. Gewicht 1,190 und 38,5 % Gehalt an Chlorwasserstoff. Dieselbe findet nahezu ausschliesslich für organisch-synthetische Arbeiten, auch bei der Inversion von Zucker nach Clerget Verwendung.

Rohe Salzsäure, *Acidum hydrochloricum crudum* ist von dem Arzneibuch bedauerlicherweise nicht aufgenommen worden. Das wird zur Folge haben, dass in Zukunft arsenfreie rohe Salzsäure im Handel einfach gar nicht mehr erhältlich sein wird. Um so wichtiger ist es für den Apotheker, dass er in Zukunft die von ihm bezogene Salzsäure auf Arsengehalt in der von dem Arzneibuche für *Acidum hydrochloricum* vorgesehenen Weise prüft und Lieferung arsenfreier, roher Salzsäure vorher zur Bedingung macht.

Acidum hydrochloricum dilutum.

Verdünnte Salzsäure; Verdünnte Chlorwasserstoffsäure; Acidum muriaticum dilutum; Acide chlorhydrique dilué; Dilute hydrochloric acid.

Eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Klare, farblose Flüssigkeit von 1,061 spez. Gewicht, in 100 Theilen 12,5 Theile Chlorwasserstoff enthaltend.

Die verdünnte Salzsäure hat für den Arzt kein Interesse, für den Apotheker die Bedeutung einer Rezepturerleichterung. Da nämlich Salzsäure zum innerlichen Gebrauche meist nur in kleinen Mengen von 1—2 gr oder von Bruchtheilen eines Grammes verwendet wird, so zieht es der Apotheker vor, im Interesse der genaueren und bequemeren Dosirung an Stelle der verordneten Salzsäure (Acidum hydrochloricum) für Mixturen das doppelte Gewicht verdünnter Salzsäure (Acidum hydrochloricum dilutum) einzuwägen.

Die Darstellung der verdünnten Salzsäure erfolgt in der Regel durch den Rezeptar in der Offizin selbst: Das durch Ausspülen und vollständiges Füllen mit Wasser von Chlorwasserstoffgas befreite Standgefäss wird mit destillirtem Wasser gespült, von den adhärirenden Wassertropfen durch energisches Schwenken befreit, sodann tarirt. Man wägt zunächst destillirtes Wasser, dann das gleiche Gewicht Salzsäure ein und schüttelt um. Würde man die Salzsäure zuerst und hierauf das destillirte Wasser einwägen, so würde wegen der leichten Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffes der Inhalt des Gefässes von Aqua destillata chlorhaltig (HCl-haltig) und damit für manche Zwecke unbrauchbar werden. Wenn die verwendete Salzsäure rein war und das richtige spez. Gewicht hatte, so ist eine Prüfung des Präparates, welche sich an diejenige von Acidum hydrochloricum anzulehnen hätte, überflüssig. Um die Richtigkeit der gemachten Wägungen zu controliren, nimmt man trotzdem zweckmässig das spez. Gewicht. Das letztere soll bei 15° C. = 1,061 sein entsprechend einem Gehalte von 12,5 % Chlorwasserstoff = HCl. — Wollte man den Gehalt maassanalytisch prüfen, so würden zur Neutralisation von 5 ccm der verdünnten Salzsäure 18,1—18,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

Aufbewahrung: Da die verdünnte Salzsäure nicht so ätzend wirkt wie die vorher besprochene concentrirte Säure, so ist ihre Aufstellung unten den Separanden nicht vorgeschrieben. Bei dem Vertrauen indess, welches das Arzneibuch der Einsicht des Apothekers gerade bezüglich der Aufbewahrung der Arzneimittel entgegengebracht hat, dürfte es sich empfehlen, auf dem Schilde des Standgefässes für Acidum hydrochloricum dilutum ein kleines Zeichen, z. B. ein liegendes Kreuz × anzubringen zur Erinnerung daran, dass dieses Präparat schliesslich doch nicht zu den absolut harmlosen gehört.

Bezüglich der **Wirkung** und **Anwendung** gilt für die verdünnte Salzsäure dasjenige, was über die concentrirte Säure unter Acidum hydrochloricum gesagt wurde. Für Pillen benutzt man, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, zweckmässiger die concentrirte, nicht die verdünnte Säure.

Acidum lacticum.

Milchsäure; Acide lactique; Acide nancéique; Acide galactique; Lactic acid; Galactic acid.

Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,21—1,22 spez. Gewicht, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung Aldehydgeruch gebend, bei starker Hitze verkohlend und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend.

Milchsäure entwickele bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren und färbe, wenn sie in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase über 1 Raumtheil Schwefelsäure geschichtet wird, die letztere nicht. In 10 Theilen Wasser gelöst, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Silbernitrat- oder Ammoniumoxalatlösung, oder überschüssiges Kalkwasser — durch letzteres auch nicht beim Erhitzen — verändert worden. — 2 ccm Aether dürfen, wenn ihnen 1 ccm Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden.

Geschichtliches. Im Jahre 1780 schied Scheele die Milchsäure als besondere Säure aus der saueren Milch ab, aus deren Geschmack man vordem auf die Anwesenheit von Essigsäure geschlossen hatte. Berzelius wies (1807) die Milchsäure auch in thierischen Substanzen nach. Liebig unterschied zuerst die Fleischmilchsäure von der Gährungsmilchsäure. Die Darstellung der Milchsäure aus Alanin (Amidopropionsäure, $C_3H_7NO_2$) wurde von Strecker, die aus dem Propylenglycolalkohol von Wurtz entdeckt. Um die Aufklärung der interessanten Isomerieverhältnisse hat sich besonders Wislicenus verdient gemacht.

Die **verschiedenen Milchsäuren.** Man unterscheidet gegenwärtig drei verschiedene Milchsäuren und zwar:

1. Die Aethyliden- oder Gährungsmilchsäure, $CH_3 . CH(OH) . COOH$, welche auch schlechthin „Milchsäure“ oder „gewöhnliche Milchsäure“ genannt wird. Sie ist optisch inaktiv (0^0).
2. Die Para- oder Fleischmilchsäure. Dieselbe ist chemisch genau wie die vorige zusammengesetzt, aber optisch aktiv (r^0).
3. Die Aethylenmilchsäure, $CH_2(OH) . CH_2 . COOH$, welche, wie die angegebene Formel zeigt, von den beiden oben erwähnten in ihrer chemischen Constitution abweicht.

Von diesen verschiedenen Milchsäuren ist die am häufigsten und in den grössten Mengen vorkommende, zur Zeit auch wichtigste, die Gährungsmilchsäure. Dieselbe findet sich sehr häufig im Magensaft und im Mageninhalt, ferner im Dünndarm, ausserdem ist sie noch mit einiger Sicherheit in der grauen Substanz des Gehirns (Gscheidlen) aufgefunden worden. Bei Magenkatarrhen, sowie nach dem Tode ist die Menge der Milchsäure im Mageninhalte erheblich vermehrt.

Sie entsteht in besonders reichlicher Menge immer dann, wenn zucker- oder stärkehaltige Flüssigkeiten bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Eiweissstoffen der Gährung unterliegen. Daher ist Milchsäure ein wesentlicher Bestandtheil der sauren Milch, des Sauerkrautes, der sauren Gurken,

deren sauren Geschmack sie bedingt. Aus dem nämlichen Grunde erklärt sich die Anwesenheit der Milchsäure in der Lohbrühe, in Auszügen von Kleie (in Kleienbädern), in den bei der Stärkefabrikation abfallenden Abwässern, in dem bei der Spiritusfabrikation hinterbleibenden Phlegma u. s. w.

Die Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure ist von Liebig im Muskelfleische (Fleischsafte) aufgefunden worden, daher auch im Fleischextrakt enthalten. Ferner hat man sie nachgewiesen in der Galle, im Blute und bei gewissen pathologischen Zuständen im Harne, z. B. bei Phosphorvergiftung, bei Leberatrophie Osteomalacie, und bei Trichinosis.

Die Aethylenmilchsäure ist bis jetzt natürlich vorkommend noch nicht[1]) beobachtet worden; sie muss vielmehr auf dem Wege der Synthese dargestellt werden. Wenn in den nachfolgenden Ausführungen von Milchsäure schlechthin die Rede ist, so ist darunter die Aethyliden- oder Gährungsmilchsäure zu verstehen.

Chemie. Die Milchsäuren leiten sich in einfacher Weise von der Propionsäure dadurch ab, dass ein ausserhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Sie sind deshalb auch als Oxypropionsäuren zu bezeichnen. — Bei Betrachtung der Formel der Propionsäure zeigt es sich, dass zwei chemisch verschiedene Oxypropionsäuren zu erwarten sind, je nachdem die Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch die Hydroxylgruppe in der CH_3-Gruppe oder in der CH_2-Gruppe der Propionsäure erfolgt. Diese beiden isomeren Säure unterscheidet man als α-Oxypropionsäure und β-Oxypropionsäure, und zwar bezeichnet man als α-Säure diejenige, welche die OH-Gruppe nahe der Carboxylgruppe, als β-Säure diejenige, welche die OH-Gruppe entfernter von der Carboxylgruppe enthält, nämlich:

$CH_3 - CH_2 - COOH$	$CH_3 - CH(OH)COOH$	$CH_2 . OH - CH_2 - COOH$
Propionsäure.	α-Oxypropionsäure (Aethyliden-Milchsäure)	β-Oxypropionsäure (Aethylen-Milchsäure).

Diese beiden (α- und β-) Oxypropionsäuren führen auch noch die Vulgärnamen Aethyliden- und Aethylen-Milchsäuren.

I. Aethyliden-Milchsäure, α-Oxypropionsäure, gewöhnliche inaktive Milchsäure, Acidum lacticum.

Bildung: 1. Durch Oxydation des zugehörigen primären Alkohols d. i. des α-Propylenglycols mit Salpetersäure

$$\underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{CH_3 - CH(OH) - CH_2OH} + 2\,O = H_2O + \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3 - CH(OH).COOH}.$$

2. Durch Einwirkung von Kalilauge auf α-Brompropionsäure

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3 - CH(Br)COOH} + KOH = KBr + CH_3 - CH(OH)COOH.$$

3. Durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf α-Amidopropionsäure (α-Alanin $CH_3 - CH(NH_2)COOH$)

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3 - CH(NO)OH - COOH} = N_2 + H_2O + CH_3 - CH(OH)COOH.$$

4. Aus Acetaldehyd und nascirender Blausäure entsteht Milchsäurenitril, welches durch Kochen mit Wasser in Milchsäure und Ammoniak übergeführt werden kann

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 - C(H)O} + \underset{\text{Blausäure}}{H(CN)} = \underset{\text{Milchsäurenitril}}{CH_3 - C(H)(OH)CN}$$

$$\underset{\text{Milchsäurenitril}}{CH_3 - CH(OH)CN} + 2\,H_2O = NH_3 + \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3 - CH(OH)COOH}.$$

[1]) Nach anderen Angaben soll sie neben der Paramilchsäure in der Fleischflüssigkeit vorkommen.

Von Wichtigkeit sind die Veränderungen, welche die (Gährungs-)Milchsäure beim Erhitzen, bei Einwirkung wasserentziehender Mittel und bei der Oxydation erleidet:

Milchsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Erhitzt man sie auf 130 bis 140° C., so wird extramolekular Wasser abgegeben. 2 Mol. Milchsäure verlieren 1 Mol. Wasser und es bildet sich Dilactylsäure, eine in Wasser wenig lösliche,

$$\begin{matrix} CH_3\,CH\,O\,H - COOH \\ CH_3\,CH\,O\,H - COOH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3 - CH - COOH \\ \quad\quad > O \\ CH_3 - CH - COOH \end{matrix}$$

2 Mol. Milchsäure — Dilactylsäure

zähe Masse, die beim Erhitzen mit Wasser wieder in Milchsäure übergeht.

Erhitzt man Milchsäure dagegen auf 150° C., so wird intramolekular Wasser abgegeben; 1 Mol. Milchsäure verliert 1 Mol. H_2O, es entsteht das Lactid (= Milchsäureanhydrid); rhombische Tafeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 124,5° schmelzen, bei 255° sieden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ C\,O\,O\,H \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ |\!> O \\ C = O \end{matrix}$$

Milchsäure — Lactid.

Mit conc. Schwefelsäure lässt Milchsäure in der Kälte sich ohne Zersetzung mischen; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung unter Schwärzung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Milchsäure in ihre Componenten, d. i. Acetaldehyd und Ameisensäure zerlegt:

$$CH_3.CH\,O\,H - COOH = H.COOH + CH_3 - CHO.$$

Milchsäure — Ameisensäure — Acetaldehyd

Die nämliche Zersetzung erfolgt durch Einwirkung oxydirender Agentien. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Milchsäure entsteht ein deutlicher Geruch nach Acetaldehyd, während die abgespaltene Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. — Bei Einwirkung von Chromsäure tritt der Geruch nach Essigsäure auf; jedenfalls, weil das entstehende Aldehyd sofort in Essigsäure übergeführt wird.

II. Fleischmilchsäure, Para-Milchsäure, optisch aktive Milchsäure, ist chemisch von der vorigen nicht verschieden. Sie giebt die nämlichen chemischen Reaktionen wie die Aethylidenmilchsäure; über die unterscheidenden Merkmale s. w. unten.

III. Aethylenmilchsäure, β-Oxypropionsäure, Hydrakrylsäure: Bildung: 1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd(hydrat) auf β-Jodpropionsäure:

$$\begin{matrix} CH_2\,J - CH_2 - COOH \\ + \quad Ag\quad O\,H \end{matrix} = AgJ + CH_2.OH - CH_2 - COOH.$$

Jodsilber — β-Oxypropionsäure

2. Durch Kochen von Akrylsäure mit überschüssiger Natronlauge unter Wasseraufnahme

$$CH_2 = CH.COOH + H_2O = CH_2\,OH - CH_2 - COOH.$$

Akrylsäure — β-Oxypropionsäure

3. Aus Aethylenchlorhydrin und Cyankalium entsteht das Nitril der Aethylenmilchsäure,

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + KCN = KCl + \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 - CN \end{matrix}$$

Aethylenchlorhydrin — Cyankalium — Nitril der Aethylenmilchsäure

welches durch Kochen mit (salzsaurem) Wasser in Aethylenmilchsäure und Ammoniak übergeht.

Bayerische Staatsbibliothek

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . CN \end{array} + 2\,H_2O = NH_3 + \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Nitril der Aethylenmilchsäure — Aethylenmilchsäure

Die Aethylenmilchsäure liefert beim Erhitzen weder eine Dilactylsäure noch ein Lactid, sondern sie geht unter Wasserabspaltung in Akrylsäure über, weshalb sie auch Hydrakrylsäure genannt wird:

$$\begin{array}{l} CH_2 \; OH \\ | \\ CH \; H - COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH - COOH. \end{array}$$

Aethylenmilchsäure — Akrylsäure

Bei der Oxydation liefert die Aethylenmilchsäure Oxalsäure und Kohlensäure.

Unterscheidung der verschiedenen Milchsäuren. a) Aethyliden-Milchsäure: Saurer Sirup, in Wasser, Alkohol und in Aether löslich. Optisch inaktiv. Giebt beim Erhitzen Dilactylsäure und Lactid, bei der Behandlung mit Schwefelsäure Acetaldehyd und Ameisensäure, bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Acetaldehyd (bez. Essigsäure) und Kohlensäure (Unterschiede gegenüber der Aethylenmilchsäure). — Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3\,H_2O$ krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in luftbeständigen, farblosen, vierseitigen rhombischen Säulen.

b) Para- oder Fleischmilchsäure: Saurer Sirup, in Wasser, Alkohol und in Aether löslich. Stark rechtsdrehend. Das Zinksalz

$$(C_3H_5O_3)_2Zn + 2\,H_2O$$

krystallisirt in glänzenden Prismen mit 2 Mol. Wasser. Das sonstige Verhalten wie Aethyliden-Milchsäure.

c) Aethylen-Milchsäure: Saurer Sirup, in Wasser, Alkohol und in Aether löslich. Optisch inaktiv. Liefert beim Erhitzen weder eine der Dilactylsäure, noch dem Lactid entsprechende Verbindung, sondern Akrylsäure. Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4\,H_2O$ krystallisirt in glänzenden Prismen mit 4 Mol. H_2O.

Darstellung. Die Darstellung der Milchsäure erfolgt in der Weise, dass man zuckerhaltige Flüssigkeiten der Milchsäuregährung unterwirft. Der zu vergährende Zucker kann Milchzucker sein, wie er z. B. in den Molken vorhanden ist; wohlfeiler ist es jedoch, Traubenzucker zu verwenden oder Rohrzucker, welcher letztere vor Einleitung der milchsauren Gährung (durch Zusatz von Weinsäure) invertirt werden muss.

Bedingung für einen günstigen Verlauf der Milchsäuregährung ist die Anwesenheit genügender Mengen von Eiweissstoffen, die man in Gestalt von Milch zusetzt. Ferner muss die Gähr-Temperatur zwischen 25 und 35° C. gehalten werden, da bei Temperaturen unter 25° C. erhebliche Mengen Alkohol, Essigsäure und Propionsäure gebildet werden und über 36° C. hinaus Buttersäuregährung eintritt. Beachtenswerth ist, dass im Verlaufe der Milchsäuregährung bei Anwendung von Rohrzucker immer kleinere oder grössere Mengen von Mannit als Nebenprodukt gebildet werden. Wesentlich für den guten Verlauf der Milchsäuregährung ist endlich, dass die durch den Gährungsprozess entstehende Milchsäure in möglichst kurzen Zeiträumen abgestumpft d. i. neutralisirt wird, da schon bei einem Gehalte von 0,8 % Milchsäure die Milchsäuregährung aufhört und nun die Gefahr vorhanden ist, dass an ihrer Stelle Buttersäuregährung auftritt. Aus diesem Grunde muss dafür Sorge getragen werden, dass der Gehalt an freier Milchsäure in der zu vergährenden Flüssigkeit den angegebenen Werth von 0,8 % nicht erreicht. Man erzielt dies, indem man durch Zusatz von Basen die entstehende Milchsäure in milchsaure Salze überführt. Und zwar setzt man entweder von vornherein und auf einmal eine für

die ganze Dauer des Gährungsprozesses hinreichende Menge in Wasser unlöslicher basischer Substanzen, z. B. Zinkoxyd, Calciumcarbonat hinzu, oder man neutralisirt in bestimmten Zeiträumen (1—2mal täglich) die jedesmal entstandene Milchsäure durch wasserlösliche basische Substanzen, z. B. durch Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat. Ein nicht allzuhoher Alkaligehalt der Gährflüssigkeit beeinflusst die Gährung nicht in ungünstiger Weise.

Diese Vorbemerkungen werden hinreichen, um den Mechanismus der verschiedenen zur Milchsäuredarstellung gegebenen Vorschriften verstehen zu lernen. Zur Vergährung gelangt in allen Fällen Zucker, und zwar entweder Milchzucker oder Traubenzucker, auch invertirter Rohrzucker. Die zur Milchsäuregährung nothwendigen Eiweissstoffe werden durch Zusatz von (saurer) Milch gedeckt. In der letzteren ist auch das Milchsäureferment enthalten, event. kann man auch das Ferment in Gestalt von faulem (reifem) Käse zufügen.

Zum Neutralisiren der entstandenen Milchsäure benutzt man Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, und erhält alsdann als Endprodukt milchsaures Natrium = Natriumlactat. Dieses setzt man mit berechneten Mengen Chlorzink zu Zinklactat und Chlornatrium um und scheidet aus dem reinen Zinklactat die freie Milchsäure durch Schwefelwasserstoff ab.

Oder man benutzt zum Neutralisiren Calciumcarbonat (Kreide), zerlegt das entstandene Calciumlactat durch Schwefelsäure, bindet durch Einwirkung von Zinkoxyd die entstandene Milchsäure wieder an Zink und zerlegt das so erhaltene Zinklactat wiederum mit Schwefelwasserstoff.

Oder man verwendet zur Neutralisation direkt Zinkoxyd und erhält dann direkt Zinklactat, welches, wie angegeben, weiter verarbeitet wird. Man sieht, der Tric besteht immer in der Gewinnung des durch Krystallisation leicht rein zu erhaltenden Zinklactates. Von den nachfolgenden Vorschriften führt No. I ziemlich mühelos zu einer den Anforderungen genügenden Milchsäure, No. II ist etwas umständlicher.

I. Man löst 3 kg Zucker (Saccharum album) und 15 gr Weinsäure in 17 Litern warmen Wassers auf und lässt diese Lösung einige Zeit stehen, damit der Rohrzucker invertirt, d. h. in ein Gemenge von Dextrose und Lävulose (Invertzucker) umgewandelt werden kann. Alsdann fügt man 100 gr alten Käse und 1200 gr käufliches Zinkoxyd hinzu, welche in 4 Litern saurer Milch vertheilt sind und lässt das Ganze unter öfterem Umrühren 8—10 Tage bei 25—35° C. stehen. Die Gährung gilt als beendet, wenn die ursprünglich dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei verwandelt. Derselbe besteht aus Krystallen von milchsaurem Zink (Zinklactat), welchen etwas Mannit beigemengt ist. Man bringt die Masse durch Erhitzen bez. Aufkochen wieder in Lösung, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in Wasser gelöst und die wässrige Lösung nun mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgase gesättigt:

$$\begin{matrix} CH_3 . CH(OH) COO \\ CH_3 . CH(OH) COO \end{matrix} > Zn + S \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = Zn S + 2\, CH_3 . CH(OH) COOH$$

Zinklactat — Schwefelwasserstoff — Zinksulfid — Milchsäure.

Es fällt weisses Zinksulfid (Schwefelzink) aus, die vorher an Zink gebundene Milchsäure wird in Freiheit gesetzt und ist jetzt in wässriger Auflösung vorhanden. Man lässt absetzen, filtrirt vom Zinksulfid ab und dampft die wässrige Milchsäurelösung bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups ab. Da der letztere in der Regel noch etwas Mannit und Zinklactat enthält, so löst man ihn nach dem Erkalten in Aether auf, wobei Zinklactat und Mannit ungelöst zurückbleiben. Man entfernt darauf den Aether durch Destillation und bringt die ätherfreie Milchsäure durch Eindampfen auf ein spez. Gewicht von etwa 1,24, worauf man sie nach dem Erkalten auf das geforderte spez. Gewicht von 1,21 bis 1,22 einstellt. (Lautemann.)

II. Man lässt anderthalb Liter entrahmte Milch sauer werden und gerinnen, bringt sie auf ein locker gewebtes leinenes Kolirtuch, mischt dann die im Kolatorium zurückgebliebene Käsemasse mit 3 Liter destillirtem Wasser und giebt dieses Gemisch wiederum auf das Kolirtuch. In den vereinigten trüben Kolaturen werden nun unter gelinder Erwärmung 200 gr gepulverter Milchzucker gelöst, und nach Zusatz von 100 gr Natriumbicarbonat in grösseren Stücken das Gemisch in einem unbedeckten

Topfe oder Glashafen an einen Ort gestellt, dessen Temperatur sich zwischen 25—35° bewegt. Nach einem Tage rührt man um und prüft mit Lackmuspapier, ob etwa Säure vorwaltet. Die letztere Prüfung muss alle Morgen und Nachmittage geschehen. Sobald die Flüssigkeit nach dem Umrühren sauer reagirt, setzt man jedesmal 50 gr Natriumbicarbonat in Stücken hinzu. Die Gährung dauert ungefähr eine Woche. Wenn nach einem Natriumbicarbonatzusatz nach Verlauf von 24 Stunden ein Sauerwerden nicht eingetreten ist, kann die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure als vollendet angesehen werden. Die ganze Gährflüssigkeit wird nun mit ca. 30 gr oder soviel Salzsäure versetzt, dass eine deutlichsaure Reaktion hervortritt, dann in einem blanken kupfernen Kessel bis zum Aufkochen erhitzt, sofort noch kochend heiss kolirt und das Kolirtuch mit nur wenig kochend heissem Wasser nachgewaschen. Die Kolatur dampft man im Wasserbade zur Dicke eines dünnen Sirups ein und durchschüttelt den erkalteten Rückstand in einer Flasche mit einem sechsfachen Volum Weingeist von 90%. Nach dem Absetzen hebt man mittelst eines Hebers die weingeistige Schicht ab und durchschüttelt den Rückstand wiederum mit einem ebenso grossen Volumen, aber verdünntem Weingeist von ca. 75% und lässt absetzen. Die vereinigten weingeistigen Lösungen werden filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und davon 20 gr abgedampft und im Wasserbade eingetrocknet. Der gut ausgetrocknete Rückstand ist Natriumlactat, welches man noch warm wägt, um aus seinem Gewichte die Menge Natriumlactat in der ganzen Lösung zu berechnen. Bei Vorhandensein von je 100 Natriumlactat löst man 38 reines Zinkweiss in ca. 135 einer 25%igen reinen Salzsäure, filtrirt durch Glaspulver und dampft diese Chlorzinklösung auf ihr halbes Volum ein, um sie dann jener weingeistigen Natriumlactatlösung zuzusetzen. — Natriumlactat und Zinkchlorid setzen sich nun zu Zinklactat und Natriumchlorid um. Lässt man nun die Mischung einige Tage stehen, so sondert sich das entstandene Zinklactat vollständig ab. Man sammelt dasselbe in einem Kolirtuche, lässt es abtropfen, wäscht es mit etwas Weingeist aus, giebt es nochmals in ein Gefäss, mischt es darin mit ungefähr dem vierfachen Volumen verdünntem Weingeist (von 0,89 spez. Gew.) und bringt es nach 12stündigem Stehen und öfterem Umschütteln auf ein reines Kolatorium, lässt abtropfen, wäscht mit etwas verdünntem Weingeist nach und presst es endlich aus. Das auf diese Weise bis auf geringe Mengen von Chlornatrium, Chlorzink und Mannit befreite Zinklactat wird nun durch Krystallisation gereinigt, indem man es in ca. der 8fachen Menge kochendheissem, destillirtem Wasser löst, heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Mutterlauge dampft man auf den dritten Theil des Volumens ab und lässt sie krystallisiren. Die letzte Mutterlauge giesst man weg. Nachdem man das krystallisirte Zinklactat mit verdünntem Weingeist abgewaschen hat, löst man es in der 40—50fachen Menge heissem, destillirtem Wasser und leitet bis zur Sättigung durch die warme Lösung Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun in einem Porcellangefäss im Wasserbade solange ein, als daraus noch Wasserdämpfe aufsteigen. Der sirupdicke Rückstand ist Milchsäure und gewöhnlich farblos, auch frei von Chlorzink und Chlornatrium, wenn das Auswaschen des Zinklactats mit der vorgeschriebenen Sorgfalt geschah. Wäre die Säure mehr als gelblich gefärbt, so löst man sie in ihrer 2fachen Menge kaltem Weingeist und digerirt sie mit gereinigter kalkfreier Knochenkohle etc. Diese Vorschrift weicht nur wenig von derjenigen, welche Duflos gegeben hat, ab. Sie ist etwas umständlich, aber sie bietet den Vortheil, eine reine Milchsäure zu gewinnen.

III. Nach Bensch werden 3 kg Zucker mit 15 gr Weinsäure in 13 Litern heissem Wasser gelöst. Nach einigen Tagen werden 100 gr alter Käse und 1500 gr Schlemmkreide, in 1 Liter entrahmter saurer Milch vertheilt, zugegeben und die Mischung unter öfterem Umrühren bei 25—35° C. stehen gelassen. Nach 8—10 Tagen hat sich die Flüssigkeit in einen Brei von Calciumlactat verwandelt. Man bringt dasselbe durch Erhitzen mit 10 Litern Wasser in Lösung, kolirt, dampft die Kolatur bis zur Sirupdicke ab und lässt krystallisiren. Das ausgeschiedene Calciumlactat wird durch Umkrystallisiren gereinigt, darauf durch Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt (auf 100 Th. Calciumlactat = 33 Th. Schwefelsäure). Die vom ausgeschiedenen Gips getrennte Milchsäurelösung wird mit Zinkoxyd gesättigt, das gebildete Zinklactat durch Einengen zur Krystallisation gebracht und wie sub I weiter verarbeitet. Diese Vorschrift ist von Lautemann in die sub I angegebene umgeändert worden.

IV. Nach Kiliani kann Milchsäure auch durch einfache Spaltung von Rohrzucker erhalten werden: 500 gr Rohrzucker, 250 gr Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (aus 3 Th. Acid. sulfuricum und 4 Th. Wasser gemischt) werden 3 Stunden lang auf 50° erhitzt, wodurch der Zucker invertirt wird. Nach dem Abkühlen fügt man 400 ccm

Natronlauge (1 + 1) in Portionen von 50 ccm zu und erhitzt solange auf 60—70°, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzirt. Nach dem Abkühlen säuert man mit der oben benutzten Schwefelsäure an, lässt das Glaubersalz in der Kälte möglichst herauskrystallisiren und fügt schliesslich das mehrfache Volumen Alkohol hinzu. Nach dem Absetzen wird das Filtrat in 2 Hälften getheilt. Die eine wird in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisirt, darauf heiss filtrirt und die zweite Hälfte zugegeben. Nach 36stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklactat gesammelt und wie sub I weiter verarbeitet.

Milchsäuregährung. Die Milchsäuregährung ist ein physiologischer Prozess, dessen Einzelheiten in noch tieferes Dunkel gehüllt sind als diejenigen der etwas besser gekannten weinigen Gährung. Zu Milchsäure können vergohren werden: Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit, Sorbit, Inosit. Milchzucker und Rohrzucker erfahren vorher jedenfalls eine Umwandlung in Glycosen. Spontan wird Milchsäuregährung am häufigsten beobachtet beim Sauerwerden der Milch; das Auftreten von Milchsäure ist ein wichtiges Moment bei der Bereitung des Brotes, bei der Säuerung der Stärkeabwässer u. dgl. Das Temperaturoptimum liegt bei 25—35° C.; nothwendig ist ferner, wie schon erwähnt wurde, dass die entstehende Milchsäure möglichst bald abgestumpft wird. S. Darstellung. Der chemische Verlauf der Milchsäuregährung wird in der Regel durch die sehr einfache Gleichung:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Milchsäure}}{2C_3H_6O_3}$$

ausgedrückt d. h. 1 Mol. Zucker (Glycose) soll glatt in 2 Mol. Milchsäure zerfallen. Es wird mit dieser Interpretation aber weiter angenommen, dass Kohlensäure, deren Auftreten bei der Gährung doch immer zeigt, dass der zu vergährende Körper sehr energischen Veränderungen unterliegt, nicht gebildet wird und wenn diese Annahme zutreffend wäre, müsste die Frage aufgeworfen werden, ob man diese Bildung der Milchsäure überhaupt noch mit dem Namen „Gährung" bezeichnen dürfe, die doch immer das sichtbare Entweichen von Gasen voraussetzt. Thatsächlich verläuft nun die Milchsäuregährung nicht ganz so einfach, wie dies angegeben wurde. Bei der gewöhnlichen Milchsäuregährung wird nämlich regelmässig das Auftreten von Kohlensäure beobachtet, deren Bildung in der erwähnten Gleichung nicht vorgesehen ist. Allerdings liegt unter diesen Umständen der Einwurf nahe, diese Kohlensäureentwickelung könne durch Nebengährungen bedingt sein, welche mit der Milchsäuregährung nichts gemeinsam haben. Indessen Hueppe hat beobachtet, dass Kohlensäure-Enwickelung auch dann stets eintritt, wenn Zuckerlösungen der Einwirkung von Reinkulturen des Milchsäurefermentes ausgesetzt werden, so dass damit so ziemlich der strikte Beweis erbracht ist, dass die Milchsäuregährung in einer etwas complicirteren, noch unbekannten Weise sich abspielt. Hierfür spricht des Weiteren auch der Umstand, dass neben der Milchsäure auch noch andere Gährungsprodukte auftreten: Alkohol, Buttersäure, Mannit, Gummi, obgleich bei diesen die Wahrscheinlichkeit ausserordentlich gross ist, dass sie entweder sämmtlich oder doch zum Theil von Organismen gebildet werden, welche mit der Milchsäuregährung nichts zu thun haben.

Bleibt die freie Milchsäure oder milchsaure Salze (z. B. Calciumlactat) enthaltende Gährflüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen, so wird die Milchsäure in Buttersäure übergeführt, wobei Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt werden:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\,H_2}$$

Das Auftreten von Wasserstoff deutet darauf hin, dass der sich stets als Nebenprodukt bildende Mannit $C_6H_3(OH)_6$ durch Reduktion einer Glycose entsteht:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_6(OH)_6} + 2\,H = \underset{\text{Mannit.}}{C_6H_8(OH)_6}$$

Als die Ursache der Milchsäuregährung müssen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft Mikroorganismen angesehen werden. Indessen ist

die Fähigkeit, aus Kohlehydraten Milchsäure zu erzeugen, nicht etwa auf eine Bakterienart beschränkt, vielmehr kommt sie voraussichtlich einer ziemlich grossen Zahl von Bakterienarten zu. Bekannt ist die Fähigkeit, Milchsäure zu produziren, für die sämmtlichen Eiterpilze, besonders die *Staphylokokken*, ferner für den *Bacillus oxytocus perniciosus*, das *Bacterium coli commune* und *Bact. lactis aërogenes*, den *Bac. prodigiosus*. Trotzdem wird, und zwar mit Recht, ein besonderer Mikroorganismus als Milchsäurebacillus *κατ' ἐξοχήν Bacillus acidi lactici* bezeichnet, weil man ihn als die Ursache des spontanen Gerinnens der Kuhmilch, also der am häufigsten in die Erscheinung tretenden Milchsäuregährung, kennen gelernt zu haben glaubt.

Der *Bacillus acidi lactici* bildet kurze dicke Zellen, welche mindestens $^1/_2$ mal länger als breit sind und meist zu 2, selten zu 4 aneinanderhängen. Sie haben keine Eigenbewegung, erzeugen aber Sporen und sind Aëroben d. h. sie bedürfen zu ihrer Entwickelung des Sauerstoffes. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 35° und 42°, bei 45,4° hört die Gährung auf. Ausser diesem Bacillus haben, wie schon erwähnt wurde, noch eine ganze Anzahl anderer Kokken und Bacillen

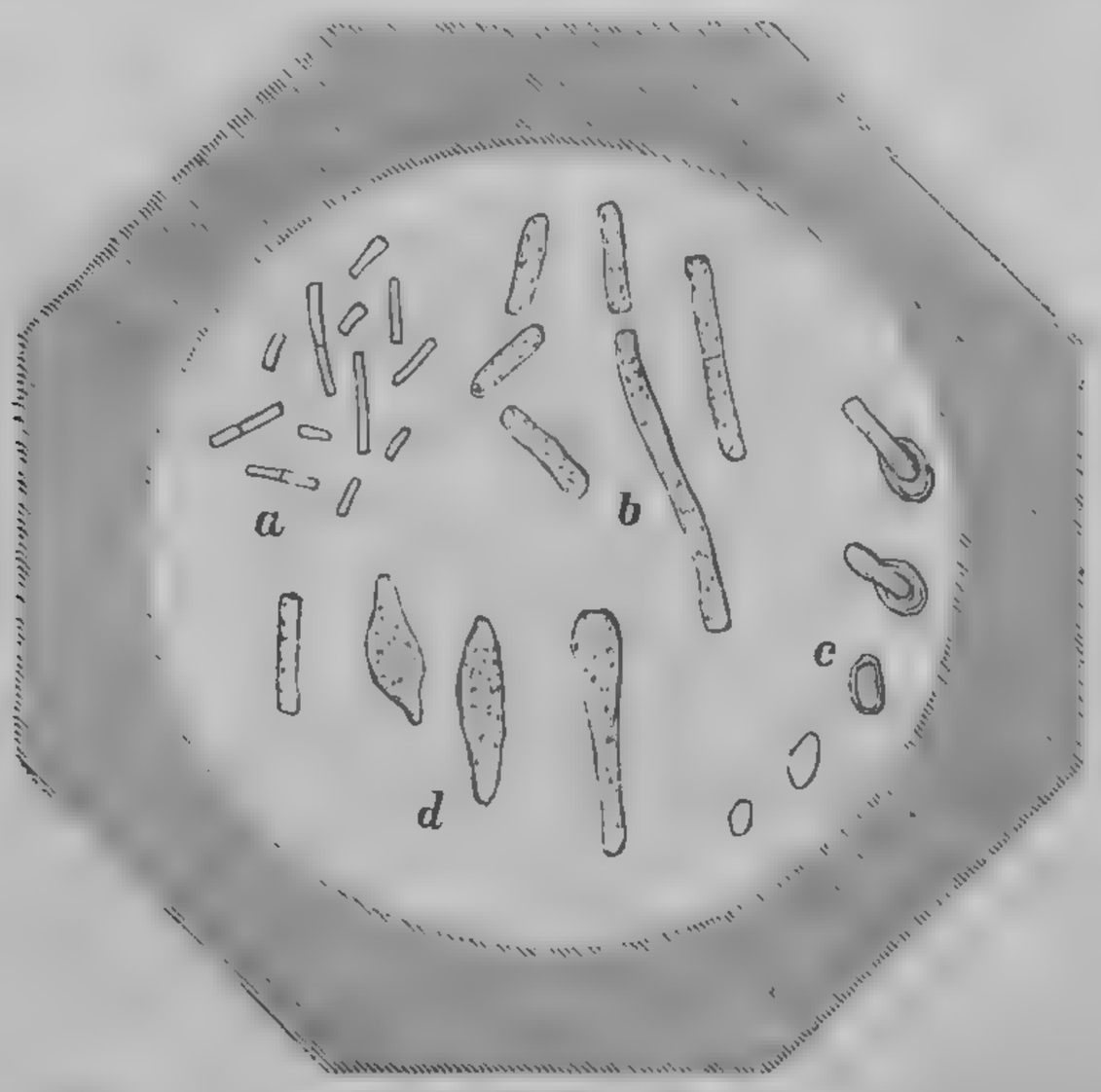


Fig. 22. a. Bacillus acidi lactici. b. Bacillus butyricus. d. Derselbe in Spindel- und Kaulquappenform. c. Sporen in Keimung begriffen. 1020fache lin. Vergrösserung.

die Fähigkeit, Milchsäuregährung zu erregen, aber der erwähnte B. acidi lactici ist der wichtigste und verhältnissmässig am besten bekannte. Aus saurer Milch hat z. B. Marpmann allein 4 Mikroorganismen isolirt, welche sämmtlich Milchsäuregährung erregen.

Vor wenigen Jahren noch wurde als der Träger der Milchsäuregährung die sog. Gliederhefe oder Milchsäurehefe „*Oidium lactis Fresenius*“ angesehen, ein den Uebergang von den Sprosspilzen zu den Schimmelpilzen darstellender Fadenpilz. Obgleich derselbe fast in jeder Milch vorkommt, so kann ihm doch ein Einfluss auf die Milchsäuregährung nicht nachgewiesen werden.

Als die Ursache der Buttersäuregährung sind gleichfalls mehrere Bakterienarten anzusehen, unter denen der von Prazmowski beschrieben: *Bacillus butyricus, Clostrydium butyricum* der am wenigsten unbekannte ist. Derselbe bildet Stäbchen von 3—10 μ Länge und etwa 1 μ Breite, die häufig in Ketten oder scheinbar ungegliederten Fäden zusammenliegen, kürzere Stäbchen verdicken sich häufig in der mittleren Region und nehmen Spindelform, auch Kaulquappenform an. Die Stäbchen bilden Sporen, welche wieder zu Stäbchen auskeimen. Es scheint, als ob dieser (übrigens anaërobe) Bacillus butyricus identisch ist mit dem *Bacillus subtilis Pasteur* und dem *Bacillus amylobacter*, welcher die wichtige Eigenschaft haben soll, Cellulose zu vergähren. (Siehe Figur.)

Die Para-Milchsäure (Fleischmilchsäure) ist nach Nencki und Sieber das Stoffwechselprodukt eines besonderen Mikroorganismus, des *Mikrococcus acidi paralactici*, den diese Forscher zuerst aus den Geschwülsten rauschbrandkranker Thiere isolirt haben. (Wiener Monatsh. X 1889, Heft 7.)

Eigenschaften der Milchsäure des Arzneibuches. Da sich die Milchsäure ohne Zersetzung (Uebergang in Dilactylsäure oder Lactid, s. unter Chemie) in wasserfreiem Zustande nicht darstellen lässt, so hat das Arzneibuch eine wasserhaltige Milchsäure aufgenommen, welche bei dem geforderten spez. Gewicht von 1,21—1,22 rund 75 % Milchsäure $C_3H_6O_3$ enthält.

Die Milchsäure des Arzneibuches ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, etwas hygroskopische, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, von 1,21 bis 1,22 spez. Gewicht, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, dagegen unlöslich in Petroleumbenzin, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zunächst Wasser, dann treten saure Dämpfe auf. Bei stärkerem Erhitzen entzündet sich die Milchsäure ohne zu verkohlen und verbrennt etwa wie Alkohol mit nichtleuchtender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Fig. 23. Oidium lactis bei 200 facher lin. Vergrösserung.

In chemischer Hinsicht ist die Milchsäure eine Säure und da sie nur eine Carboxylgruppe — COOH enthält, eine einbasische Säure. Ihr Molekulargewicht ist = 90 und in diesem Falle zugleich das Aequivalentgewicht; 1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,09 gr Milchsäure. Die Salze der Milchsäure heissen Lactate und entsprechen im Allgemeinen der Formel $CH_3 . CH(OH) COO M$, wenn M ein einwerthiges Metallatom ist. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich; einige sind so leicht löslich, dass sie der Überführung in feste Form Schwierigkeiten entgegensetzen, wie dies z. B. bei dem Natriumlactat der Fall ist. Von ihnen sind folgende pharmazeutisch wichtig:

Natriumlactat, *Natrium lacticum*, $CH_3 . CH(OH) COO Na$ amorph, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Kaliumlactat, *Kalium lacticum*, $CH_3 . CH(OH) COO K$, amorph, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Ammoniumlactat, *Ammonium lacticum*, $CH_3 . CH(OH) COO . NH_4$ wie die vorigen.

Calciumlactat, *Calcium lacticum*, $[CH_3 — CH(OH) COO]_2 Ca + 5 H_2O$, feine Nadeln, in 10 Th. Wasser löslich.

Magnesiumlactat, *Magnesium lacticum*, $[CH_3 — CH(OH) — COO]_2 Mg + 3 H_2O$. Prismatische Krystalle, in 28 Th. kaltem Wasser löslich.

Zinklactat, *Zincum lacticum*. $[CH_3 . CH(OH) COO]_2 Zn + 3 H_2O$, vierseitige, rhom-

bische Säulen, in 60 Th. kaltem Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich. Das am besten krystallisirende und daher charakteristischste milchsaure Salz.

Ferrolactat, *Ferrum lacticum*, $[CH_3 . CH(OH) COO]_2 Fe + 3 H_2O$, grünlich weisse nadelförmige Krystalle, in 40 Th. kaltem Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich. S. den Aufsatz Ferrum lacticum.

Da die Milchsäure keine unlöslichen Salze bildet, auch durch einfache Operationen färbende Verbindungen nicht eingeht, so gehört sie zu den reaktionsarmen Säuren. Zu ihrer Charakteristik ist man angewiesen auf ihre sirupartige Beschaffenheit, auf das Auftreten von Aldehydgeruch bei der Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung und schliesslich noch auf die Eigenschaften ihres Zinksalzes. Die nachstehende für die Milchsäure bisweilen als charakteristisch angegebene Reaktion:

> „Vermischt man 10 ccm einer 4 prozentigen Karbolsäurelösung mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man eine blauviolette Färbung, welche durch geringe Mengen von Milchsäure in Gelb übergeht“

entbehrt jeder Eigenart, da auch zahlreiche andere Säuren diesen Farbenumschlag bewirken.

Prüfung. Als Identitätsreaktionen giebt das Arzneibuch an: Die sirupöse Beschaffenheit, das spez. Gewicht von 1,21 bis 1,22 und das Auftreten von Aldehydgeruch beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung.

Zur Ausführung der letzteren Prüfung vermischt man in einem Probirglase 3—5 ccm Milchsäure mit etwa der doppelten Raummenge Kaliumpermanganatlösung und erwärmt schwach über direkter Flamme. Nach kurzer Zeit macht sich der eigenthümliche Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Vergl. hierüber unter Chemie S. 97.

Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf den Nachweis von riechenden oder färbenden Verunreinigungen, Zucker, Metalle, Schwefelsäure, Salzsäure, Calciumverbindungen, Weinsäure, Citronensäure, Mannit und wird wie folgt ausgeführt:

1. Die Milchsäure sei klar, farblos oder (in dickeren Schichten) schwach gelblich, ferner (in starker Verdünnung) von rein saurem Geschmacke und geruchlos. Der Schwerpunkt ist hier auf die letzten beiden Anforderungen: „rein saurer Geschmack und Geruchlosigkeit“ zu legen. Würde nämlich die Milchsäure Buttersäure enthalten, so würde der Geschmack nicht rein sauer, und bei einem Gehalte von Buttersäure oder Essigsäure würde die Milchsäure auch nicht geruchlos sein, sondern entweder nach Essigsäure oder Buttersäure, im letzteren Falle ranzig, riechen. Verschärft wird diese Prüfung noch durch die weitere Forderung, dass Milchsäure auch beim gelinden Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren entwickeln soll. Man wird zweckmässig 10—20 ccm Milchsäure in ein kleines Bechergläschen bringen, den Inhalt im Wasserbade auf 60—80° erwärmen und während des Erwärmens die Geruchsprobe anstellen. Es darf auch hierbei kein Geruch nach Essigsäure oder Buttersäure auftreten, denn diese dürfte das Arzneibuch unter der etwas allzu chemischen Bezeichnung „Fettsäuren“ verstanden wissen wollen. Sie verbrenne ferner, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen (unorganische Verunreinigungen, z. B. Natrium-, Calcium-, Zinkverbindungen).

2. Man spüle ein trocknes Probirrohr mit Schwefelsäure aus, beschicke es mit 2 ccm farbloser reiner conc. Schwefelsäure und schichte auf diese mittels einer Pipette vorsichtig 2 ccm Milchsäure. Es darf nach einiger Zeit, also etwa nach 10—15 Minuten, eine Braunfärbung sich nicht zeigen, andernfalls könnte eine Verunreinigung durch Zucker vorliegen. Wichtig bei dieser Prüfung ist es, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, da in der Hitze auch eine reine Milchsäure die Schwefelsäure dunkel färbt. (S. S. 97.)

3. Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Milchsäure soll folgendes Verhalten zeigen, wobei jedesmal 10 ccm der wie angegeben verdünnten Säure zu

verwenden sind: a) Sie werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; ein sofort entstehender Niederschlag zeigt Verunreinigung durch Metalle an und zwar ein dunkler Niederschlag = Kupfer oder Blei, weisser Niederschlag = Zink. b) Sie werde durch Baryumnitratlösung nicht verändert; eine weisse Trübung würde Schwefelsäure anzeigen, welche der Darstellung entstammen kann. c) Sie darf durch Silbernitratlösung keine Veränderung erleiden. Eine weisse Trübung würde Salzsäure anzeigen, welche gleichfalls der Darstellung entstammen kann. d) Sie werde auch nicht durch Ammoniumoxalatlösung verändert; eine Trübung würde Calciumverbindungen anzeigen. Uebrigens ist die Beobachtung hier nach etwa 10 Minuten zu machen, da in der sauren Flüssigkeit Spuren von Calciumsalzen nicht sofortige Trübung verursachen. e) Sie werde endlich durch überschüssiges Kalkwasser weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen verändert. Eine in der Kälte erfolgende Trübung würde auf Oxalsäure oder Weinsäure, eine erst nach dem Erhitzen sich einstellende Trübung dagegen auf Citronensäure hinweisen. Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf Folgendes hinzuweisen. Nach der Vorrede S. XI sub 8 sollen, wenn nichts anderes bestimmt ist, qualitative Prüfungen jedesmal mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit angestellt werden. In diesem Falle wären für rund 1 gr Milchsäure je nach der Stärke des Kalkwassers 150 bis 200 ccm Kalkwasser erforderlich. Nach Thümmel würden so 25 Proc. Citronensäure oder 13 Proc. Weinsäure übersehen werden.

4. 2 ccm Aether dürfen, wenn ihnen 1 ccm Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden. Diese Prüfung richtet sich in erster Linie gegen das Vorhandensein von Mannit, welcher durch den Gährungsprozess neben der Milchsäure entsteht und in Aether unlöslich ist, während Milchsäure in jedem Verhältnisse mit Aether mischbar ist. Zu gleicher Zeit aber würden sich auch (der gleichfalls in Aether unlösliche) Zucker und ebenso etwa beigemischtes Glycerin dadurch zu erkennen geben, dass die Mischung nicht klar und blank ausfällt, sondern trübe, emulsionsartig aussieht und nach einiger Zeit womöglich feste Ausscheidungen (von Mannit oder Zucker) erkennen lässt. Das Arzneibuch sagt nun, 2 ccm Aether dürfen bei tropfenweisem Zusatz von 1 ccm Milchsäure weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden. Es wäre vielleicht zweckmässig gewesen hinzuzufügen, auch dürfen sich nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde feste Ausscheidungen nicht zeigen.

Auf Glycerin kann man auch in der Weise prüfen, dass man die Milchsäure mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd zur Trockne bringt und nun den trocknen, aus Zinklactat + Zinkoxyd bestehenden Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt das Glycerin als süsser Sirup.

Aufbewahrung. Da Milchsäure keine ätzende Säure ist, so könnte sie in Glasgefässen mit Korkstopfen aufbewahrt werden. Indessen sind doch Glasstopfen vorzuziehen, weil die Milchsäure aus den Korken organische Bestandtheile ausziehen könnte, wodurch sie selbst Färbung annehmen und sich auch mit Schwefelsäure nicht mehr ohne Färbung mischen lassen würde. Wegen ihrer Neigung, Wasser und Ammoniak aus der Luft aufzunehmen, werde sie in gut geschlossener Flasche aufbewahrt. Man beachte übrigens, dass Milchsäure hygroskopisch ist.

Wirkung und **Anwendung.** Die Milchsäure zeigt die Wirkung der Säuren im Allgemeinen: In concentrirtem Zustande wirkt sie auf Schleimhäute schwach ätzend. Man benutzt sie daher äusserlich als Aetzmittel und in Form von Inhalationen bei verschiedenartigen Affektionen der Rachen- und Nasenhöhle, auch zum Auflösen diphtheritischer Membranen. Gelegentlich dient sie auch einmal zum Entfernen des Weinsteins von den Zähnen. Innerlich in sehr starker Verdünnung (1 : 100 bis 150) gilt sie als ein die Verdauung unterstützendes Mittel, doch wird sie verhältnissmässig selten verordnet, sondern sehr viel häufiger in Form von Molken, saurer Milch oder Buttermilch

gebraucht. Uebrigens gehört die Milchsäure zu denjenigen organischen Säuren, welche längere Zeit hindurch auch in grösseren Gaben gut vertragen werden. Milchsäure wird im Organismus zu Kohlensäure verbrannt, daher haben milchsaure Alkalien die Eigenschaft, das Blut alkalisch zu machen. Grössere Gaben von Milchsäure bez. von milchsauren Salzen wurden vor einiger Zeit als schlafbringend empfohlen, doch hat sich dieses Hypnoticum nicht einbürgern können, obgleich es sich auf die Thatsache stützte, dass der arbeitende Muskel Milchsäure erzeugt. Im Allgemeinen tritt die innerliche Anwendung gegenüber der äusserlichen sehr weit zurück, wenn man den Verbrauch von Milchsäure in den Genuss- und Nahrungsmitteln (Gurken, Sauerkraut, saure Milch etc.) bei dieser Betrachtung ausser Acht lässt.

Acidum nitricum.

Salpetersäure; Acidum nitricum purum; Acide nitrique; Acide azotique; Pure nitric acid; Acid spirit of nitre.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,153 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Salpetersäure enthaltend und, mit Kupfer erwärmt, dasselbe unter Entwickelung gelbrother Dämpfe zu einer blauen Flüssigkeit lösend.

Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salpetersäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung verändert und durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. — Wird die mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform geschüttelt, so darf letzteres, auch nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink, nicht violett gefärbt werden.

10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

5 ccm der Säure sollen 22,9 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Die Salpetersäure scheint bereits von Geber (im 8. Jahrh.) durch Destillation von Salpeter mit Alaun dargestellt worden zu sein; nach Anderen hätte Raymund Lullus [1225] diese Bereitungsweise gelehrt. Nach Beobachtungen von Herapath dürften jedoch schon die alten Aegypter die Salpetersäure gekannt haben, denn auf den Bekleidungen von Mumien fanden sich dunkle Zeichnungen mit gelbem Rande, in denen sich reducirtes Silber nachweisen liess, welches ursprünglich jedenfalls als Silbernitratlösung angewendet worden war. — Basilius Valentinus (nach 1400) lehrte die Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit Eisenvitriol, Glauber (im 17. Jahrh.) durch Destillation von Salpeter mit Vitriolöl darstellen, woher auch der Name „*Spiritus nitri fumans Glauberi*“ stammt. Boerhave (zu Anfang des 18. Jahrh.) nannte sie „*Acidum nitri*“. Den Namen „Salpetersäure“ erhielt sie von ihrer Erzeugung aus dem Salpeter (*Sal petrae*), den Namen Scheidewasser von ihrer Verwendung zur Scheidung von Gold und Silber. Den Namen *Acidum nitricum*, von Nitrum (*νίτρον* = natürliche Soda, später Salpeter) abgeleitet, wurde zu Anfang dieses Jahrhunderts gebräuchlich. In Frankreich heisst die Salpetersäure *Acide azotique* (Stickstoffsäure); ihre Formel wird dort auch AzO_3H geschrieben.

Die Zusammensetzung der Salpetersäure wurde durch Lavoisier (1776) und Cavendish (1784) aufgeklärt.

Vorkommen in der Natur. In freiem Zustande kommt die Salpetersäure in der Natur kaum vor; dagegen ist sie an Basen gebunden, in Form von Salpetersauren Salzen = „Nitraten“ ziemlich weit verbreitet. In Spuren kommt Salpetersäure und zwar als Ammoniumnitrat im Regenwasser vor; an Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium gebunden kommt sie in kleineren oder grösseren Mengen in der Ackerkrume vor, wo sie sich aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Oxydation, wahrscheinlich auch unter Mitwirkung von Mikroorganismen, bildet. Als Calciumnitrat bildet sie den sog. Mauersalpeter, der aus den Mauern überall da, z. B. in Aborten, Ställen u. s. w. auswittert, wo stickstoffhaltige Substanzen z. B. Urin der Verwesung unterliegen.

Bedeutend ist ihr Vorkommen in den mächtigen Lagern als Chilisalpeter $NaNO_3$ in Peru und Chili; das Entstehen des Chilisalpeters ist wohl dadurch zu erklären, dass in vorhistorischen Zeiten dort ein Meerestheil dem Eintrocknen anheimgefallen ist, wobei aus den in ihm lebenden Pflanzen und Thieren Salpetersäure durch Fäulniss entstand.

Salpetersäure bildet sich durch elektrische Entladungen in feuchter Luft. Daher entsteht Salpetersäure durch die natürlichen elektrischen Entladungen in der Atmosphäre (Blitze, Gewitter). Diese Bildung kann im Laboratorium künstlich nachgeahmt werden, doch ist es vorläufig noch nicht möglich, den Stickstoff der Luft in gewinnbringender Weise zu Salpetersäure umzuwandeln. Salpetersäure bildet sich ferner in kleinen Mengen bei Verbrennungsprocessen und Oxydationsvorgängen in der Atmosphäre, aber immer nur in kleinen Mengen.

Sehr viel leichter entsteht Salpetersäure durch Oxydation von Ammoniak und von organischen Stickstoffverbindungen, namentlich bei Gegenwart von basischen Körpern. Vergl. hierüber auch bei Kalium nitricum.

Salpetersäure des Handels. Im Handel giebt es mehrere Sorten Salpetersäure: 1. Rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) von etwa 1,500 spez. Gewicht, von welcher unter der vorstehenden lateinischen Ueberschrift die Rede sein wird. — 2. Doppeltes Scheidewasser von 1,40 bis 1,42 spez. Gewicht oder 43° Bé., mit circa 70 Proc. Salpetersäure. — 3. Einfaches Scheidewasser, eine Säure von circa 1,38—1,39 spez. Gewicht oder 40° Bé. und mit circa 60 Proc. Salpetersäure. — 4. Die reine oder officinelle Salpetersäure (*purissimum*) von 1,153 spez. Gewicht mit 25 Proc. Salpetersäure. — 5. Eine reine Salpetersäure von 1,200 spez. Gewicht oder 32,5 Proc. Salpetersäure. — 6. Eine reine Säure von 1,300 spez. Gewicht oder mit 47,50 Proc. Salpetersäure. — 7. Eine reine Säure von 1,400 spez. Gew. oder mit 65,07 Proc. Salpetersäure. Letztere drei Sorten dienen zu chemischen Zwecken.

Darstellung reiner Salpetersäure. Die Darstellung reiner Salpetersäure kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden: 1. durch Abscheidung aus gereinigtem Kalisalpeter oder aus reinem Natronsalpeter mittels Schwefelsäure — 2. durch Rektification der rohen Salpetersäure. Die letztere Methode ist die leichter ausführbare und billigere.

1. Darstellung aus Kali- oder Natronsalpeter. Bezüglich der Darstellung der Salpetersäure aus Kalium- oder Natriumnitrat muss Nachstehendes vorausgeschickt werden.

Um die Salpetersäure aus den Nitraten z. B. aus dem Kalisalpeter = Kaliumnitrat KNO abzuscheiden, bedarf man theoretisch für 2 Mol. KNO_3 nur 1 Mol. H_2SO_4:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{2\,KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\,HNO_3}$$

Indessen würde bei Einhaltung dieser Molekularverhältnisse die Zersetzung erst bei einer so hohen Temperatur (200—300°) beendigt sein, dass zugleich auch ein Theil der Salpetersäure in Sauerstoff und niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt werden würde. Wendet man dagegen soviel

Schwefelsäure an, dass sich Kaliumdisulfat bilden kann, lässt man also die Zersetzung im Sinne nachstehender Gleichung vor sich gehen:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumdisulfat}}{HKSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure,}}{HNO_3}$$

so ist die Reaktion schon bei so niedriger Temperatur (180°) beendet, dass die Salpetersäure eine Zersetzung nicht oder fast nicht erleidet.

Will man also eine reine Salpetersäure gewinnen, so wählt man das Verhältniss 1 Mol. KNO_3 und 1 Mol. H_2SO_4. Will man dagegen eine mit den niederen Oxyden des Stickstoffs beladene Salpetersäure erzielen, so wählt man absichtlich das Verhältniss 2 Mol. KNO_3 + 1 Mol. H_2SO_4. Vergl. auch unter *Acidum nitric. fumans*.

Behufs Darstellung wird gepulvertes gereinigtes Kaliumnitrat (KNO_3) in eine gläserne Retorte[1]) gegeben und mit gleichviel roher conc. Schwefelsäure (H_2SO_4) übergossen, so dass die Retorte zur Hälfte angefüllt ist. Nach Anlegung einer hinreichend weiten Vorlage, die genügend kühl gehalten wird, geschieht die Destillation anfangs bei

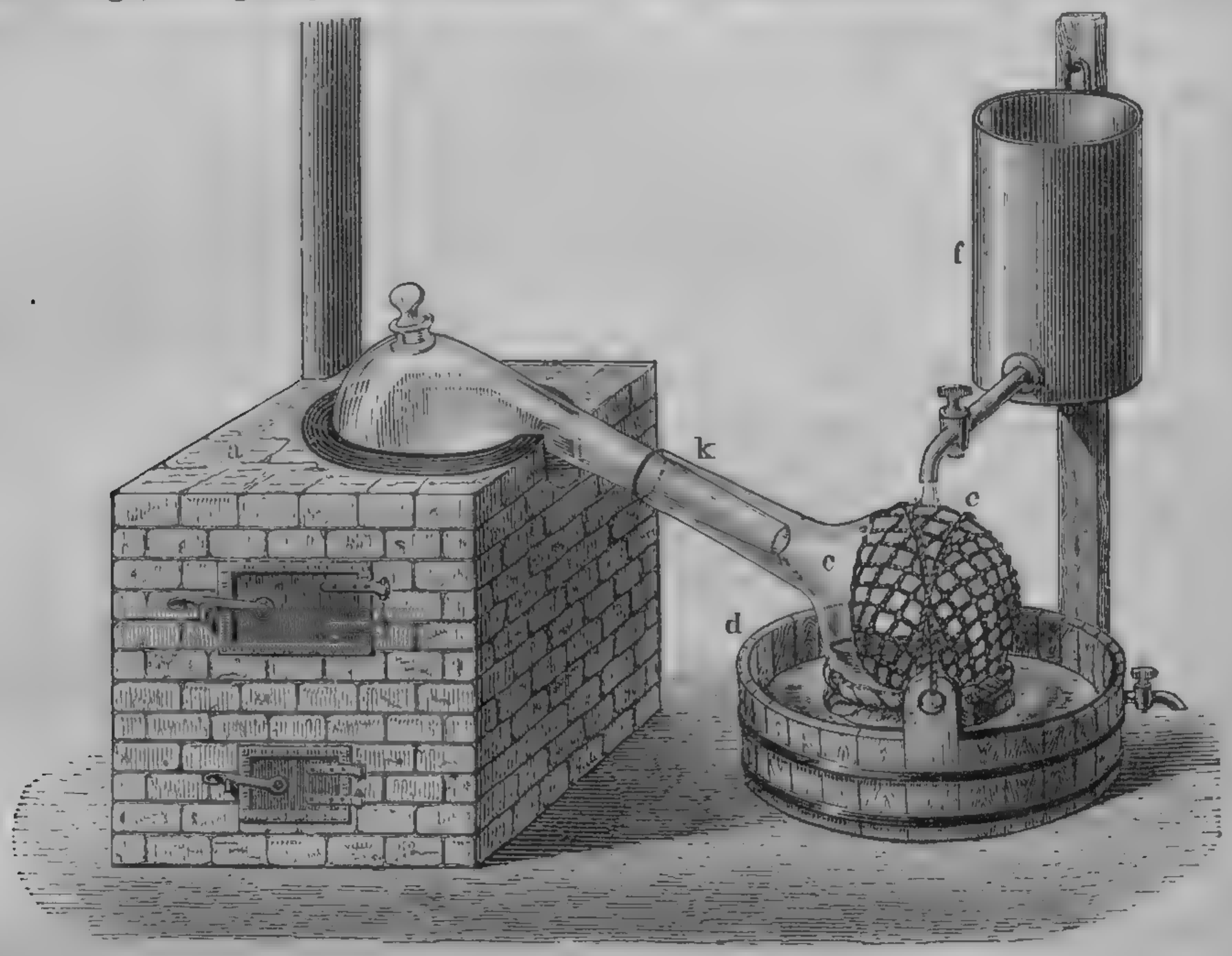


Fig. 24.

mässigem, gegen das Ende allmählich verstärktem Feuer, bis der Rückstand in der Retorte ruhig fliesst. Das Destillat giesst man in eine andere Retorte und erhitzt es darin so lange, bis einige Tropfen der übergehenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung versetzt, nicht mehr getrübt werden. Was nun in der Retorte zurückbleibt, wird mit destillirtem Wasser bis zu dem geforderten spez. Gew. verdünnt.

Nach dieser Vorschrift, welche in jeder Hinsicht eine exakte ist, wird 1 Mol. Kaliumnitrat (salpetersaures Kali) durch 1 Mol. Schwefelsäure zersetzt, denn

KNO_3		H_2SO_4		Kaliumnitrat		Schwefelsäure
101	:	98	=	100	:	97.

Die Englische Schwefelsäure enthält circa 7 Proc. Wasser, es entsprechen also gleiche Mengen Kaliumnitrat und Englische Schwefelsäure ziemlich genau dem angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse. Die Tubulatretorte wird mit dem Kalium-

---

[1]) Hier liegt einer jener Fälle vor, in denen unbedingt eine Retorte zur Destillation benutzt werden muss, während die traditionellen Retorten in den meisten andern Fällen viel besser durch Kolben ersetzt werden.

nitrat beschickt in ein Sandbad eingelegt, wie dies in der Figur 24 angegeben ist, mit einer Kolbenvorlage versehen, dann die Schwefelsäure mittels eines langröhrigen Trichters langsam in die Retorte gegeben und nach Verschluss des Tubulus die Sandkapelle geheizt. Man hat darauf zu sehen, dass der Retortenschnabel bis zum Bauche des Kolbens hinabreicht und der Kolbenrand den Retortenschnabel einigermaassen anliegend umfasst. Bei einer solchen Zusammensetzung des Apparates ist eine Lutirung der Fugen, wie man sie in früherer Zeit nicht glaubte unterlassen zu können, ganz überflüssig. Die Verdichtung der Salpetersäuredämpfe bietet keine Schwierigkeit, ein Theil der Säuredämpfe erfährt sogar an der aus dem Sandbade hervorstehenden Retortenwölbung, wo die äussere Luft abkühlend wirkt, eine Verdichtung, und man sieht unaufhörlich Tropfen Säure von der Wölbung in die Destillationsmasse niederfliessen. Es ist daher zweckmässig, den Sand um die Retorte möglichst hoch anzuhäufen und das vorstehende Retortengewölbe mit einem Schirm oder Hut aus Pappe zu bedecken. Wenn der vorgelegte Kolben, welchen man mit einem Netz aus Hanffäden umhüllt hat, anfängt warm zu werden, lässt man Wasser auffliessen. Zu Anfang der Destillation werden, da der Salpeter nie ganz frei von Chlormetallen (Kaliumchlorid) ist, braunrothe Dämpfe, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend, den Apparat füllen und zum Theil aus der Fuge zwischen Kolbenrand und Retortenschnabel heraustreten. Diese Dämpfe sind schwer durch Abkühlung des Kolbens zu verdichten, man beachtet sie daher nicht weiter und öffnet Thüren und Fenster des Laboratoriums, damit sie vom Luftzuge fortgeführt werden. Je grösser der Gehalt des Salpeters an Chlormetall ist, desto reichlicher ist auch die Bildung dieses Dampfes. Wenn auf 1 Mol. Kaliumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure in Anwendung kommt, so dass das Kalium mit der Schwefelsäure Kaliumdisulfat oder saures schwefelsaures Kalium bilden kann, so wird die Salpetersäure vollständig vom Kalium getrennt, die Destillation beginnt bereits über dem Kochpunkte des Wassers und ist bei 130° im besten Gange. Durch weiteres Erhitzen bis auf 180° wird der Retorteninhalt flüssig und der letzte Salpetersäurerest geht über. Bei dieser Temperatur bleibt eine theilweise Zersetzung der Salpetersäure nicht aus und es treten dann wiederum einige schwachgefärbte Dämpfe auf. Wenn man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Kaliumnitrat anwenden würde, so dass neutrales Kaliumsulfat im Rückstande verbleibt ($2\,KNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2SO_4$), so würde die erste Hälfte der Salpetersäure leicht übergehen, die zweite Hälfte aber kaum zu einem Drittel unzersetzt, denn $^2/_3$ derselben würden in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfallen.

Das gelbliche Destillat giesst man nun in eine andere Retorte, setzt diese in ein Sandbad ein, legt eine Vorlage an und erhitzt so lange, bis der Dampf in der Retorte farblos geworden ist und einige aufgefangene Tropfen der überdestillirten Säure, mit Wasser verdünnt, durch Silbernitrat nicht mehr weiss getrübt werden. Es ist zweckmässig, bei Annäherung des Punktes, wo der Dampf in der Retorte anfängt farblos zu werden, die Vorlage zu wechseln und die Prüfung mit der Silberlösung vorzunehmen. Eine Verdünnung der Probe mit etwas Wasser ist unerlässlich, denn in einer sehr concentrirten Salpetersäure wird sehr leicht trotz der Anwesenheit des Chlors keine Chlorsilberfällung erreicht, weil concentrirte Salpetersäure Silberchlorid löst. Die in der Retorte zurückgebliebene Salpetersäure ist nun von Chlor und Untersalpetersäure befreit, also eine reine und wird schliesslich mit destillirtem Wasser bis auf das erforderliche spezifische Gewicht verdünnt.

Statt des Kaliumnitrates kann man auch das billigere reine Natriumnitrat verwenden, und zwar zersetzt man 100 Th. desselben mit 125 Th. Englischer Schwefelsäure; es bietet jedoch diese Destillation den Uebelstand, dass der Retorteninhalt in der zweiten Hälfte der Destillation mehr oder weniger schäumend zu steigen pflegt, so dass selbst ein Uebersteigen der Destillationsmasse zu fürchten ist. Die Retorte darf daher auch nur zu $^1/_3$ ihres Rauminhaltes angefüllt werden. Diesen Uebelstand kann man einigermaassen mindern, wenn man die Schwefelsäure vorher mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt. Jenes eigenthümliche Schäumen findet darin seine Erklärung, dass das entstandene Natriumdisulfat begierig Krystallwasser aufzunehmen bestrebt ist, daher der Salpetersäure Wasser entzieht, und diese im wasserfreien Zustande unter gleichzeitigem Einfluss der Hitze in Stickstoffoxyd und Salpetrigsäure zerfällt. Andererseits hat die Natriumdisulfatlösung an und für sich die Eigenthümlichkeit, in starker Hitze zu schäumen, indem sie das aufgenommene Wasser nur allmählich und schwierig in Dampfform entweichen lässt.

2. Darstellung aus roher Salpetersäure. Die billigste und leichteste Methode der Darstellung einer reinen Salpetersäure ist die fraktionirte Destillation einer rohen Säure von mindestens 1,35—1,42 spez. Gew. Das Salpetersäurehydrat

HNO_3 hat ein spez. Gew. von 1,53 und destillirt schon bei einer Temperatur von 86—90°, jedoch nicht unzersetzt, vielmehr zerfällt ein Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Das erste Hydrat der Salpetersäure, Salpetersäuresesquihydrat, ($2\,HNO_3 + 3\,H_2O$), enthält 70 Proc. Salpetersäure (HNO_3) und hat ein spez. Gew. von ungefähr 1,42. Der Siedepunkt dieses Hydrats liegt bei 123°, und eine Zersetzung der Säure während der Destillation findet nicht statt. Giebt man nun eine schwächere als 70procentige Salpetersäure in die Retorte, so destillirt anfangs auch stark wässrige Säure über, bis die Säure in der Retorte sich im Gehalt jenem Hydrat nähert, worauf sich dann bei circa 123° der Siedepunkt constant erweist und das 70 Proc. HNO_3 enthaltende Salpetersäurehydrat $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$ überdestillirt. Enthält die Säure Chlor, Untersalpetersäure, selbst Jod, von welchen Verunreinigungen das aus Chilisalpeter dargestellte doppelte Scheidewasser nie frei ist, so werden diese Substanzen anfangs theils dampfförmig entweichen, theils mit der schwächeren Säure überdestilliren, ihre vollständige Austreibung ist jedoch nur dann erst erreicht, wenn der Kochpunkt bei ungefähr 120° angelangt ist. Alsdann destillirt eine reine Salpetersäure über. Würde man die Destillation bis fast zur Trockne treiben, und das Scheidewasser war mit Schwefelsäure verunreinigt, so liegt es nahe, dass dann auch Schwefelsäure in das Destillat übergeht. Diese freie Schwefelsäure lässt sich übrigens binden, wenn man dem Scheidewasser einige Procente Kalisalpeter zusetzt.

Um nun durch Rektifikation einer rohen Salpetersäure eine reine darzustellen, verfährt man in folgender Weise. Eine in ein Sandbad gesetzte Retorte füllt man etwas über $^2/_3$ ihres Rauminhaltes mit doppeltem Scheidewasser an, nachdem man vorher circa 3 gr gepulverten Kalisalpeter auf ein Liter der Säure in die Retorte eingeschüttet hat, legt einen Kolben an, wie oben in der Abbildung auf Seite 108 angegeben ist, und erhitzt bis zum gelinden Aufkochen. Da hier eine viel Wasser enthaltende Säure destillirt, so ist die anhaltende Abkühlung der Vorlage unerlässlich. Sobald der Retorteninhalt heiss wird, sammelt sich über demselben ein braunrother Dampf, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend, welcher bei weiterer Erhitzung in die Vorlage mit Salpetersäuredämpfen abfliesst und sich hier zum Theil verdichtet. Wenn die Temperatur der kochenden Säure bis auf circa 120° gestiegen ist, ist auch die ganze Menge Chlor und Untersalpetersäure ausgetrieben, der Dampf in der Retorte erscheint nach und nach weniger gefärbt und wird zuletzt ganz farblos. Wenn dieser Zeitpunkt heranrückt, nimmt man den Kolben ab und ersetzt ihn durch einen anderen, indem man zugleich einige Tropfen der überdestillirenden Säure in einem etwas weiten Reagircylinder auffängt, in welchem sich einige Tropfen Silbernitratlösung mit circa 5 ccm destillirtem Wasser verdünnt befinden. Im Falle das Destillat noch eine geringe Trübung erzeugt, destillirt man circa 10 Minuten weiter und prüft nochmals. Erweist sich das Abtropfende endlich frei von Chlor, so legt man einen anderen, reinen Kolben vor und destillirt bei guter Abkühlung desselben so lange, bis der Rückstand in der Retorte noch circa $^1/_6$ der eingegossenen Säure beträgt. Auf diese Weise erlangt man mehr als $^2/_3$ einer reinen Säure von ungefähr 1,38 spez. Gew. und das zuerst überdestillirende und das zurückbleibende Sechstel lassen sich wieder als rohe Säure verwenden. Ein zweimaliger Wechsel der Vorlage ist in allen Fällen, selbst auch wenn bei der ersten Probe die Säure chlorfrei befunden wird, nothwendig, um sicher vorher alle Chlordämpfe zu entfernen, ehe man die reine Säure auffängt. Enthält die rohe Säure freies Jod, so geht auch dieses mit den Chlor- und Untersalpetersäuredämpfen über. Ein Sechstel der Säure als Rückstand zu lassen, ist räthlich, denn bei weiter fortgesetzter Destillation wird die Salpetersäure concentrirter und könnte dann zum Theil in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt werden. Unter diesen Umständen wäre es aber möglich, dass vorhandene Jodsäure zu Jod reduzirt würde, dass also die letzten Antheile des Destillates durch Jod verunreinigt werden.

Die Destillation aus dem Sandbade ist eine ungestörte; ein Stossen der kochenden Säure findet nicht statt. Man hat zwar auch die Destillation über freiem Kohlenfeuer empfohlen, indem man die gefüllte Retorte auf einen eisernen Ring, von welchem beistehende Abbildung Fig. 25 eine Vorstellung giebt und der auf einen Windofen gelegt ist, setzt. Zwischen Retorte und Ring legt man an drei oder vier Stellen Streifen Drahtgaze, um den unmittelbare Druck des Eisenringes gegen die Glaswandung zu verhindern. Unter nur sehr allmählich verstärkter Kohlenfeuerung wird der Retorteninhalt in's Kochen gebracht etc. Diese Methode ist nur unter den Händen eines vorsichtigen und erfahrenen Arbeiters anwendbar, sie bietet aber nie die Sicherheit, wie die Erhitzung in Kapelle und Sandbad.

Bei chemischen Arbeiten mit Substanzen, welche entweder leicht entzündlich und brennbar sind, oder welche als Dampf aufgeathmet Gesundheit und Leben gefährden,

wähle man stets den *modus faciendi*, welcher die grössere Sicherheit gewährt, selbst wenn das Produkt der Arbeit dadurch etwas theurer wird. Hier erfordert die Kapelle nur etwas mehr Material zur Heizung.

Wird eine Salpetersäure von geringem Säuregehalt der Rektifikation unterworfen, so sind die Erfolge um vieles geringer. Während bei einer Säure von 1,35 spez. Gew. schon nach Destillation des ersten Fünftels eine chlorfreie Säure übergeht, findet dies bei einer Säure von kaum 1,3 spez. Gew. vielleicht erst nach Destillation von zwei Fünfteln statt.

Bei Darstellung der reinen Salpetersäure in pharmaceutischen Laboratorien kosten 2500 gr von 1,153 spez. Gew. annähernd: aus doppeltem Scheidewasser 0,80 Mk., aus gereinigtem Kalisalpeter 1,25 Mk., aus gereinigtem Natronsalpeter 1,10 Mk., aus reinem Natronsalpeter 1,50 Mk., wobei Zeit und Arbeit nicht in Anrechnung gebracht sind. 1 kg der reinen Säure von 1,153 spez. Gew notirt der Drogist zu 0,60 Mk. Dazu

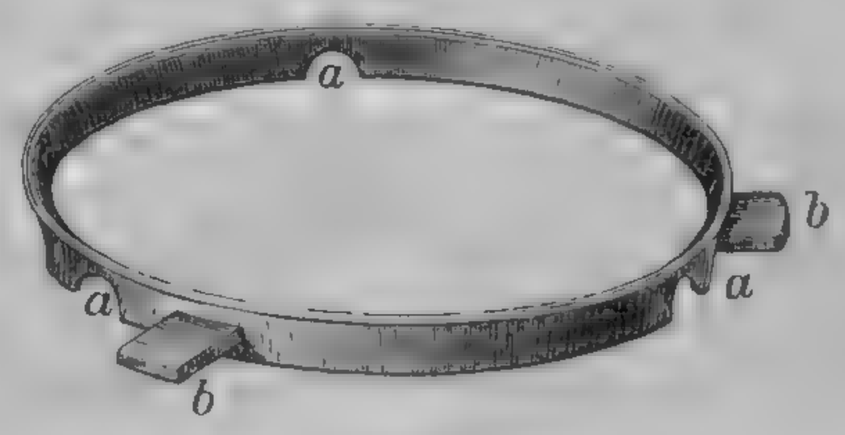


Fig. 25.

kommt die Flasche mit Glasstopfen und die Fracht, so dass pro kg ein Einkaufspreis von 0,70 Mk. kommt, während das kg selbsthergestellter Säure aus roher Salpetersäure auf höchstens 0,35 Mk. zu stehen kommt. Die Selbstdarstellung ist also eine lohnende.

Reinigung des Destillates von Untersalpetersäure. Das nach der einen oder anderen Methode der Darstellung gewonnene Destillat enthält stets etwas Untersalpetersäure und ist in Folge dessen gelblich bis gelb gefärbt. Behufs Entfernung derselben, verdünnt man das Destillat ungefähr mit dem dritten Theile seines Volumens destillirtem Wasser oder bis zu dem geforderten spez. Gewicht, setzt den Kolben in ein Sandbad, so dass er mit seinem Halse eine schräge Lage hat (das Abfliessen der Gase zu erleichtern), und erhitzt so lange auf 110°, bis der Inhalt farblos geworden ist und 5 ccm desselben nach dem Verdünnen mit 5 ccm Wasser 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärben.

Stellung der Säure auf ein bestimmtes spez. Gewicht. Die Stellung des gewonnenen, mit etwas Wasser verdünnten und durch Erhitzen von der anhängenden Untersalpetersäure befreiten Destillates auf das von dem Arzneibuch vorgeschriebene spezifische Gewicht geschieht in der bekannten Weise. Man bestimmt das spez. Gewicht der auf 15° erkalteten Säure und berechnet die nöthige Verdünnung nach der weiter unten angegebenen Gehaltstabelle. Gesetzt, man hätte das spez. Gewicht der Säure bei 15° C zu 1,284 gefunden. Eine Säure von diesem spez. Gewicht enthält 45 % HNO_3. Das absolute Gewicht der Säure betrage 2200 gr. Das Verdünnungsmaass bis auf einen Gehalt von 25 % Säure berechnet sich also nach den Regeln der umgekehrten Regeldetri:

$$25 : 45 = 2200 : 3960.$$

Jene 2200 gr Säure sind demnach bis auf ein Gewicht von 3960 gr oder mit 1760 gr destillirtem Wasser zu verdünnen.

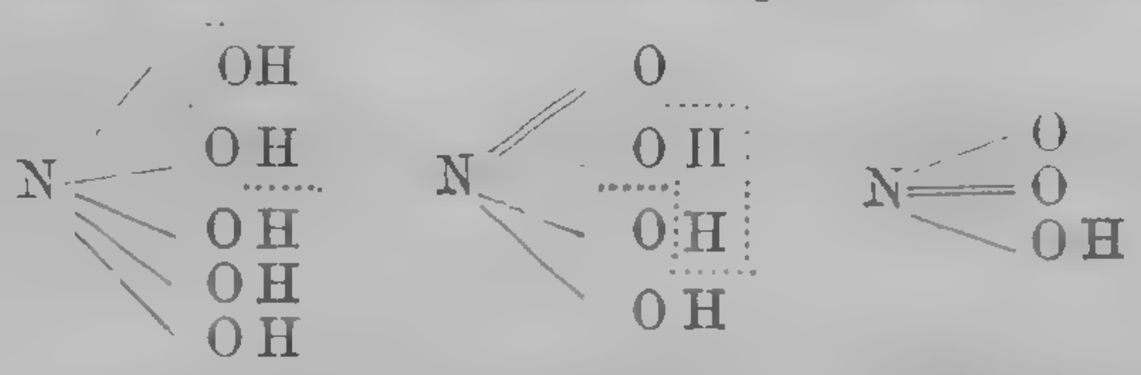
Verwerthung der Rückstände und Abfälle aus der Bereitung. Der Rückstand, welcher bei Anwendung von Natriumnitrat verbleibt, ist nur zu Desinfektionszwecken zu benutzen (vgl. auch unter Salzsäure, S. 86). Man füllt die Retorte nach dem Erkalten mit Wasser und stellt sie umgekehrt in ein hölzernes Fass mit Wasser. S. Fig. 20.

Der Rückstand aus der Bereitung mit Kaliumnitrat hat einen Werth, indem er ohne besondere Mühe zu Kaliumdisulfat verarbeitet werden kann. Man löst ihn unter Erhitzen im Sandbade mit circa dem dreifachen Volumen Wasser, indem man ihn drei- bis viermal je mit einem gleichen Volumen Wasser übergiesst, bis fast zum Kochen erhitzt, das Gelöste in einen erwärmten Steintopf abgiesst und das Uebergiessen mit Wasser, Erhitzen und Abgiessen wiederholt. Die heisse Lösung wird, um etwa gegen-

wärtiges Bleisulfat, aus der Schwefelsäure herstammend, zu beseitigen, durch ein Filter (ein mit Fliesspapier bedecktes Kolatorium) gegossen, dann noch warm mit einem halben oder Drittel-Volumen Weingeist gemischt und unter bisweiligem Umrühren zwei Tage bei Seite gestellt. Das aus reinem Kaliumdisulfat bestehende Krystallmehl sammelt man alsdann in einem Kolatorium, rührt es mit einem 30 proc. Weingeist an, giebt es in einen Deplacirtrichter, in welchem man es mit demselben verdünnten Weingeist auswäscht, bis das Abtropfende aufhört sauer zu reagiren, und macht es im Wasserbade endlich trocken. Die gesammelten weingeistigen Flüssigkeiten stumpft man mit Kalkmilch ab, sondert sie von dem abgeschiedenen Calciumsulfat und sammelt den Weingeist daraus durch Destillation. Aus 10 Th. Kalisalpeter gewinnt man auf diese Weise fast 8 Th. sehr reines Kaliumdisulfat.

Den Rückstand und das erste chlorhaltige Destillat, welche bei Darstellung der reinen Säure aus dem doppelten Scheidewasser gesammelt werden, giesst man zusammen und verbraucht sie als eine rohe Säure. Nur in dem Falle, wenn die rohe Säure frei von Jod gewesen wäre, lässt sich das erste Destillat zur Bereitung von Ferrichlorid verwenden.

Theoretisches. Die vom fünfwerthigen Stickstoff sich ableitende hypothetische Orthosäure $N(OH)_5$ ist nicht bekannt, ebenso wenig ist bekannt die dieser Säure entsprechende wasserärmere Verbindung NO_4H_3 (welche der Phosphorsäure PO_4H_3 analog sein würde). Dagegen ist die um 1 Mol. H_2O ärmere Säure NO_3H und zwar unter dem Namen Salpetersäure bekannt:



Unbekannt Unbekannt Salpetersäure.

Streng genommen hat man als Salpetersäure lediglich die wasserfreie Verbindung NO_3H zu verstehen; im gewöhnlichen Sprachgebrauch aber bezeichnet man mit dem Namen Salpetersäure auch wässrige Lösungen dieser Verbindung von wechselndem Gehalte.

Die reine, wasserfreie Salpetersäure HNO_3 (Mol.-Gewicht = 63) ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,530 spez. Gewicht bei 15° C. Wenn man sie erhitzt, so beginnt sie zu sieden, bleibt aber nicht unzersetzt. Sie färbt sich dabei vielmehr dunkelgelb, indem ein Theil in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und in Wasser zerfällt.

Ein etwa 70 % HNO_3 enthaltendes Hydrat der Salpetersäure, von der Zusammensetzung $2HNO_3 + 3H_2O$, siedet unzersetzt bei 123° C. Daraus erklärt es sich:

1. dass eine concentrirtere Säure beim Destilliren nur unter theilweiser Zersetzung so lange übergeht, bis der Procentgehalt des in der Retorte noch vorhandenen Antheiles die Concentration von 70 % HNO_3 erreicht hat, worauf das oben erwähnte Hydrat unzersetzt destillirt;
2. dass beim Destilliren einer verdünnteren Säure zunächst eine sehr verdünnte wässrige Salpetersäure übergeht, bis der Kolbeninhalt die Concentration von 70 % HNO_3 erreicht hat, worauf wiederum das erwähnte Hydrat überdestillirt.

Wird die wasserfreie Salpetersäure erhitzt, so erleidet sie, wie schon bemerkt wurde, eine Zersetzung, und zwar in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff, welche

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2} + H_2O + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

sich durch das Auftreten einer gelben Färbung, bez. gelbrother Dämpfe bemerklich macht. Die nämliche Zersetzung tritt auch schon unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ein, in Folge dessen die ursprünglich farblose Salpetersäure dann gelbe Färbung annimmt.

In chemischer Beziehung spielt die Salpetersäure eine mehrfache Rolle. Zunächst ist sie eine Säure und zwar, da sie nur ein H-Atom besitzt, eine einbasische Säure.

Die sich von ihr ableitenden Salze heissen Nitrate, und zwar sind die Nitrate, wenn wir von einigen basischen Salzen absehen, zumeist normale, der Formel $NO_3 M$ entsprechende, wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet.

Die Nitrate der Alkalien zerfallen beim Glühen in Sauerstoff und in Nitrite:

$$\underset{\text{Natriumnitrat}}{Na\,NO_3} = \underset{\text{Natriumnitrit}}{Na\,NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

(das Ammoniumnitrat giebt beim Erhitzen = Stickoxydul: $NO_3 NH_4 = 2 H_2 O + N_2 O$).

Die Nitrate der alkalischen Erden und der Schwermetalle dagegen zerfallen beim Glühen in niedere Oxyde des Stickstoffs und in Oxyde, z. B.:

$$\underset{\text{Baryumnitrat}}{Ba(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\substack{\text{Baryum-}\\\text{oxyd.}}}{Ba\,O}$$

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{nitrat}}}{Hg(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{oxyd,}}}{Hg\,O}$$

$$\underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\substack{\text{Kupfer-}\\\text{oxyd.}}}{Cu\,O}$$

Die Salzbildung durch die Salpetersäure erfolgt entweder in der Weise, dass das in Frage kommende Oxyd oder Oxydhydrat in Salpetersäure aufgelöst wird und dann hat eben eine einfache Vereinigung von Base und Säure unter Austritt von Wasser stattgefunden, z. B.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{Cu\,O} + 2\,[H\,NO_3] = \underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu\,[NO_3]_2} + H_2O,$$

oder aber die Salpetersäure wirkt direkt auf die betreffenden Metalle ein. In diesem Falle wird durch einen Theil der Salpetersäure das betreffende Metall meist zunächst oxydirt und das gebildete Oxyd alsdann in das Nitrat verwandelt.

$$1.\quad \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,H\,NO_3} = \underset{\substack{\text{Kupfer-}\\\text{oxyd}}}{Cu\,O} + H_2O + \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd,}}}{2\,NO_2}$$

$$2.\quad Cu\,O + 2\,HNO_3 = H_2O + Cu\,[NO_3]_2.$$

In dieser Weise löst die Salpetersäure sämmtliche Metalle auf mit Ausnahme von Platin und Gold.

Die Salpetersäure bildet mit Alkoholen, wie jede andere Säure, auch Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Alkohole in der Kälte bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure.

Wichtige Salpetersäureester sind z. B.:

Salpetersäureäthylester, Aethylnitrat, $C_2 H_5 . NO_3$, sehr explosiv.

Salpetersäureglycerinäther, Glycerintrinitrat, fälschlich „Nitroglycerin“ genannt, $C_3 H_5 (NO_3)_3$, sehr explosiv.

Salpetersäurecelluloseäther, z. B. Cellulosetrinitrat = $C_6 H_7 O_2 (NO_3)_3$ = Colloxylin, d. i. Collodiumwolle. Explosiv.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Salpetersäure ist ihre Fähigkeit oxydirend zu wirken. Um diese oxydirende Wirkung zu verstehen, müssen wir uns klar machen, dass sich vom Stickstoff nachfolgende Oxyde und Säurehydrate ableiten:

N	Stickstoff.		
$N_2 O$	Stickoxydul	—	
$[N_2 O_2]$	Stickoxyd[1])	—	
$N_2 O_3$	Salpetrigsäure-Anhydrid	HNO_2	Salpetrige Säure,
$[N_2 O_4]$	Untersalpetersäure-Anhydrid[2])	—	
$N_2 O_5$	Salpetersäure-Anhydrid	HNO_3	Salpetersäure.

[1]) Diese normale Verbindung ist bis jetzt nicht beobachtet, sondern dem uns bekannten Stickoxyd kommt die halbirte Formel NO zu.

[2]) Dissociirt bei gewöhnlicher Temperatur in Stickstoffdioxyd NO_2 und zwar $N_2 O_4 = 2\,NO_2$.

Wir müssen uns ferner vergegenwärtigen, dass die Salpetersäure HNO_3 eigentlich aus dem Anhydrid N_2O_5 und Wasser H_2O besteht. Nun ist das Salpetersäureanhydrid diejenige Verbindung des Stickstoffs, welche am meisten Sauerstoff enthält. Es ist daher nur zu natürlich, wenn das Salpetersäureanhydrid (oder die Salpetersäure) unter günstigen Umständen einen Theil seines Sauerstoffes abzugeben sucht. Das geschieht schon im Sonnenlicht, oder beim Erwärmen, aber auch wenn die Salpetersäure mit Körpern zusammenkommt, welche ihrerseits das Bedürfniss haben, Sauerstoff aufzunehmen, z. B. Schweflige Säure, Phosphor, Phosphorige Säure, Arsenige Säure u. s. w. In diesem Falle giebt die Salpetersäure Sauerstoff ab und wirkt also oxydirend.

Sie selbst geht durch den Sauerstoffverlust in die sog. niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs und zwar je nach den vorhandenen Bedingungen in N_2O_4, N_2O_3, $[N_2O_2]$ und N_2O, ja selbst in Stickstoff N über. In der Regel aber wird sie zu Stickoxyd NO $[N_2O_2]$ reducirt. Dasselbe ist ein farbloses Gas, welches sich jedoch mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu Stickstoffdioxyd NO_2 (gleichbedeutend mit Untersalpetersäure $N_2O_4 = 2NO_2$), einem schweren braungelben Gase vereinigt. Da nun auch N_2O_3 und N_2O_4 (bez. NO_2) braungelbe Gase sind, so zeigt bei einer Reaktion mit Salpetersäure das Auftreten braungelber Dämpfe stets, dass die Salpetersäure oxydirend wirkt, dass sie selbst aber zu niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs reducirt wird.

Salpetersäure wählt man als Oxydationsmittel meist dann, wenn das Reaktionsprodukt nicht leicht flüchtig ist, so dass man dasselbe leicht von der flüchtigen Salpetersäure und ihren flüchtigen Reduktionsprodukten trennen kann, z. B. bei der Oxydation der Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydsalzen, bei der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, der Arsenigen Säure zu Arsensäure u. s. w.

In der nämlichen Weise wirkt die Salpetersäure auch oxydirend auf zahlreiche organische Körper; z. B. oxydirt sie Alkohole und Aldehyde zu Säuren. Dagegen zeigt sie ein eigenthümliches Verhalten zu den Derivaten des Benzols.

Auf diese nämlich wirkt sie unter geeigneten Bedingungen (meist in der Kälte) nicht oxydirend, sondern nitrirend, indem nämlich unter Wasserabspaltung die Nitrogruppe — NO_2 in den Benzolkern eintritt. Auf Grund dieser Reaktion entsteht u. a. aus Benzol und Salpetersäure das Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$,

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2},$$

aus Phenol und Salpetersäure das Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ oder die Pikrinsäure:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 . OH} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3HNO_3} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Trinitrophenol.}}{C_6H_2(NO_2)_3 . OH}$$

Nascirender Wasserstoff wirkt auf Salpetersäure in sehr verschiedener Weise ein, je nach der Art der vorhandenen Bedingungen: Lässt man Salpetersäure zu einem Wasserstoff entwickelnden Gemisch aus Zink und Schwefelsäure fliessen (Wasserstoff aus saurer Quelle), so entsteht Salpetrige Säure. — Durch Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure wird Hydroxylamin $NH_2 . OH$ gebildet. — Bringt man jedoch Salpetersäure oder salpetersaure Salze zu einem alkalischen, Wasserstoff entwickelnden Gemisch, z. B. Zink und Natronlauge oder Aluminium und Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle), so wird die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt, ein Vorgang, den das Arzneibuch wiederholt zum Nachweis von Nitraten in anderen Salzen benutzt hat.

Salpetersäureanhydrid Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, entsteht durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NO_2Cl auf Silberchlorid:

$$\begin{array}{rll} & \text{Nitrosylchlorid} & NO_2 \,|\, Cl \\ + & \text{Silberchlorid} & NO_3 \,|\, Ag \end{array} = AgCl + N_2O_5$$

oder durch Destillation von wasserfreier Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid:

$$2\,HNO_3 + \underset{\text{Phosphor-säureanhydrid}}{P_2O_5} = \underset{\text{Metaphosphor-säure}}{2\,PO_3H} + \underset{\text{Salpetersäure-anhydrid.}}{N_2O_5}$$

Es bildet farblose, glänzende, säulenförmige Krystalle, hat aber bisher praktische Bedeutung nicht gewonnen.

Eigenschaften der Salpetersäure des Arzneibuches. Wie schon erwähnt, ist das Acidum nitricum des Arzneibuchs eine wässrige Auflösung von Salpetersäure, welche 25% der Verbindung HNO_3 enthält.

Sie ist eine wasserklare, völlig farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von 1,153 spez. Gewicht, von ätzend saurem Geschmack (man hüte sich, die unverdünnte Säure zu kosten!) und eigenthümlich saurem Geruche, mit Wasser in jedem Verhältnisse und ohne Veränderung mischbar. Sie siedet bei etwa 105—106° und ist beim Erhitzen vollständig flüchtig. Blaues Lackmuspapier röthet sie noch in grosser Verdünnung. Sie fällt Eiweiss schon in der Kälte. Beim Erhitzen (oder in grosser Concentration schon in der Kälte) verwandelt sie die Eiweissverbindungen und die diesen verwandten Stoffe, zu denen auch die thierische Haut und die Nägel gehören, in gelbe Xanthoproteinsäure. Daher stammt die Gelbfärbung von Haut und Nägeln beim Hantieren mit Salpetersäure! Sie löst oder oxydirt doch wenigstens alle bekannteren Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin und wird Scheidewasser genannt, weil man mit ihrer Hülfe Gold und Silber von einander trennen kann.

Von Reaktionen der Salpetersäure sind folgende zu merken:

1. Löst man 10 Tropfen Anilin in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure von 15%, mischt 0,5 ccm dieser Lösung in einem Porzellanschälchen mit 1 ccm concentr. Schwefelsäure und bringt dann eine Spur Salpetersäure hinzu, so entsteht rosenrothe Färbung.

2. Setzt man zu einer Auflösung von etwas Brucin in concentr. Schwefelsäure einige Tropfen einer Salpetersäure enthaltenden Lösung, so entsteht eine deutlich rosenrothe Färbung (Reichardt). Empfindlichkeit 1 : 100000. Eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion giebt Morphin.

3. Löst man ein Körnchen Diphenylamin in concentr. Schwefelsäure und lässt hierzu eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Salpetersäure fliessen, so entsteht prachtvolle kornblumenblaue Färbung. (Wird auch von anderen oxydirenden Agentien hervorgebracht.)

4. Vermischt man Indigolösung mit concentr. Schwefelsäure und fügt etwas von einer Salpetersäure enthaltenden Lösung hinzu, so wird beim Erhitzen die Indigolösung entfärbt, bez. geht sie in Gelb (infolge Bildung von Isatin) über. (Wird auch von anderen Oxydationsmitteln z. B. Chlor, Unterchlorige Säure und zwar schon in der Kälte bewirkt.)

5. Ist die Salpetersäure nicht zu verdünnt, so kann man sie dadurch erkennen, dass sie beim Erhitzen mit blankem Kupfer an der Luft das Kupfer zu einer blauen Flüssigkeit löst, während gelbbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2 entweichen.

Bei Abschluss von Luft entsteht zunächst farbloses Stickoxyd NO, welches durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Stickstoffdioxyd NO_2 (= Untersalpetersäure N_2O_4) übergeht: $NO + O = NO_2$.

Diese Reaktion ist die wichtigste und allein beweisende für Salpetersäure. Wir kennen keine andere Säure (mit Ausnahme der Salpetrigen Säure), welche beim Erhitzen mit blankem Kupfer ein farbloses Gas liefert, das bei Berührung mit Luft oder Sauerstoff gelbbraune Dämpfe bildet. Kleine Mengen von Salpetersäure lassen sich in dieser Weise noch sehr gut erkennen, wenn man die Salpetersäure bei Luftabschluss durch Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd überführt, dieses über Natronlauge auffängt und nun Luft oder Sauerstoff zutreten lässt, wobei dann das farblose Gas braune Dämpfe geben muss.

6. Mischt man in einem Probirrohr etwas von einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit mit 2—3 ccm Ferrosulfatlösung (s. Reagentien) und lässt mit Hülfe einer bis an den Boden des Probirrohres eingesenkten Pipette etwa ein doppeltes Volumen concentr. Schwefelsäure so zufliessen, dass sich 2 Schichten bilden, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Schichten ein brauner Ring. Die Braunfärbung rührt her von einer Verbindung von Ferrosulfat mit Stickoxyd ($FeSO_4 + NO$). Das Stickoxyd

entstammt der Salpetersäure und wurde durch die Einwirkung des Ferrosulfates, welches dabei zum Theil zu Ferrisulfat oxydirt wurde, auf die Salpetersäure gebildet:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H_2O}$$

7. Kalium permanganat wird durch Salpetersäure nicht reducirt. Unterschied von der Salpetrigen Säure, welche Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort reducirt.

Spezifisches Gewicht der wässrigen Salpetersäure verschiedener Concentration
bei 15° C. (nach J. Kolb).

Procente HNO_3	Spez. Gewicht bei 15° C.	Procente HNO_3	Spez. Gewicht bei 15° C.	Procente HNO_3	Spez. Gewicht bei 15° C.	Procente HNO_3	Spez. Gewicht bei 15° C.	Procente HNO_3	Spez. Gewicht bei 15° C.
100,00	1,530	85,00	1,478	67,00	1,410	52,33	1,331	32,00	1,198
99,84	1,530	84,00	1,474	66,00	1,405	50,99	1,323	31,00	1,192
99,72	1,530	83,00	1,470	65,07	1,400	49,97	1,317	30,00	1,185
99,52	1,529	82,00	1,467	64,00	1,395	49,00	1,312	29,00	1,179
97,89	1,523	80,96	1,463	63,59	1,393	48,00	1,304	28,00	1,172
97,00	1,520	80,00	1,460	62,00	1,386	47,18	1,298	27,00	1,166
96,00	1,516	79,00	1,456	61,21	1,381	46,64	1,295	25,71	1,157
95,27	1,514	77,66	1,451	60,00	1,374	45,00	1,284	23,00	1,138
94,00	1,509	76,00	1,445	59,59	1,372	43,53	1,274	20,00	1,120
93,01	1,506	75,00	1,442	58,88	1,368	42,00	1,264	17,47	1,105
92,00	1,503	74,01	1,438	58,00	1,363	41,00	1,257	15,00	1,089
91,00	1,499	73,00	1,435	57,00	1,358	40,00	1,251	13,00	1,077
90,00	1,495	72,39	1,432	56,10	1,353	39,00	1,244	11,41	1,067
89,56	1,494	71,24	1,429	55,00	1,346	37,95	1,237	7,22	1,045
88,00	1,488	69,96	1,423	54,00	1,341	36,00	1,225	4,00	1,022
87,45	1,486	69,20	1,419	53,81	1,339	35,00	1,218	2,00	1,010
86,17	1,482	68,00	1,414	53,00	1,335	33,86	1,211		

Prüfung. Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die Salpetersäure, mit Kupfer erwärmt, gelbrothe Dämpfe entwickelt. Man bringt in ein Probirrohr einige blanke Kupferschnitzel, giesst etwa 5 ccm Salpetersäure zu und erwärmt über einer sehr kleinen Flamme. Nach kurzer Zeit entwickeln sich düstere, gelbrothe Dämpfe und die Flüssigkeit nimmt in Folge der Bildung von Cuprinitrat blaue Färbung an:

$$3\,Cu_2 + 16\,HNO_3 = \underset{\text{Cuprinitrat}}{6\,Cu(NO_3)_2} + 8\,H_2O + \underset{\text{Stickoxyd.}}{4\,NO}$$

Zunächst bildet sich farbloses Stickoxyd, welches in Berührung mit der Luft in das dunkelgefärbte Stickstoffdioxyd NO_2 übergeht s. auch S. 114.

Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf völlige Flüchtigkeit, Metalle, Chlor, Schwefelsäure, Jod und Jodsäure, Eisen, sowie auf Feststellung des spez. Gewichtes und des richtigen Gehaltes an Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure sei klar, farblos und in der Wärme völlig flüchtig. Das spez. Gewicht sei bei 15° C. = 1,153. Um die völlige Flüchtigkeit festzustellen, verdampfe man am besten in einer blanken Platinschale 10—20 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade unter dem Abzuge, oder man verdampfe 10—20 Tropfen auf einem blanken Uhrglase. Es darf sich in letzterem Falle auch mit der Lupe kein Rückstand entdecken lassen. — 2. Die mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnte Säure darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Dunkle Färbung würde Metalle z. B. Blei, Kupfer anzeigen, doch würden Spuren dieser Metalle in so stark salpetersaurer Lösung sich der Wahrnehmung entziehen.) Dieselbe Lösung darf — 3. durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Die Salpetersäure muss also chlorfrei sein. Eine weisse Trübung oder Opalescenz würde Verunreinigung durch Chlor oder auch Jod anzeigen. Die vorgeschriebene Verdünnung ist nothwendig, weil concentr. Salpetersäure kleine Mengen von Chlorsilber in Lösung hält. Die nämliche Lösung

darf — 4. durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. Damit ist also eine Spur von Schwefelsäure als zulässig erklärt. Die vorgeschriebene Verdünnung ist nothwendig, weil Baryumnitrat in Salpetersäure schwerlöslich ist, also beim Zufügen von Baryumnitratlösung zu concentr. Salpetersäure ein Niederschlag von Baryumnitrat entstehen könnte. — 5. Verdünnt man 3 ccm Salpetersäure mit 6 ccm Wasser, fügt etwa 2 ccm Chloroform hinzu und schüttelt durch, so darf das Chloroform nicht violett gefärbt werden. (Violettfärbung würde freies Jod anzeigen.) Die Beobachtung ist am besten über einem Stück weissen Papieres zu machen. Bleibt das Chloroform nach wiederholtem Umschütteln ungefärbt, so schiebt man in das schräg zu haltende Probirrohr vorsichtig ein Stück Zink, so gross, dass es noch aus dem Chloroform in die Säureschicht hineinragt und lässt nun unter bisweiligem sanften Agitiren der Mischung einige (10) Minuten stehen. Auch in diesem Falle darf das Chloroform Violettfärbung nicht zeigen, andernfalls wäre Jodsäure zugegen. Die letztere nämlich wird durch den entwickelten Wasserstoff zu Jodwasserstoffsäure reducirt und Jodwasserstoffsäure und Jodsäure setzen sich zu Jod um:

$$1.\quad \underset{\text{Jodsäure}}{JO_3H} + 6H = 3H_2O + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{JH}$$

$$2.\quad \underset{\text{Jodsäure}}{JO_3H} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{5HJ} = 3H_2O + \underset{\text{Jod.}}{3J_2}$$

6. 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 = 10) dürfen auf Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden. (Sofort eintretende Bläuung würde von Berliner Blau herrühren und Verunreinigung durch Eisen anzeigen. Eine erst später auftretende Bläuung wäre belanglos, da sie auch von Zersetzung des Kaliumferrocyanides herrühren könnte.) 7. 5 ccm Salpetersäure sollen 22,9 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Da die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Kalihydrat nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\underset{63}{HNO_3} + \underset{56}{KOH} = H_2O + KNO_3$$

so wird 1 ccm Normal-Kalilauge (0,056 gr KOH enthaltend) grade 0,063 gr Salpetersäure HNO_3 sättigen. Mithin werden 22,9 ccm Normal-Kalilauge genau $22{,}9 \times 0{,}063$ gr d. i. = 1,4427 gr Salpetersäure sättigen. Diese Menge ist in 5 ccm d. i. 5,765 gr Salpetersäure von 1,153 spec. Gewicht enthalten. Daher sind in 100 gr = 25,02 gr enthalten,

$$5{,}765 : 1{,}4427 = 100 : x$$
$$x = 25{,}02$$

mithin ist die Salpetersäure rund 25procentig. Zur Ausführung pipettirt man 5 ccm der auf 15° C. temperirten Salpetersäure in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, fügt etwa 50 ccm Wasser und 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt Normal-Kalilauge bis zur 2—3 Minuten bestehenden Rothfärbung zulaufen.

Aufbewahrung. Die Salpetersäure gehört zu den vorsichtig aufzubewahrenden Substanzen. Ausserdem ist sie in Gefässen mit Glasstopfen unterzubringen, da Korken von Salpetersäure sehr schnell zerstört werden. Die Aufbewahrung hat ferner an einem kühlen Orte, vor Sonnenlicht geschützt, zu erfolgen, weil, wie schon erwähnt, die Salpetersäure im direkten Sonnenlicht unter Gelbfärbung zersetzt wird. Durch Untersalpetersäure gelb gewordene Salpetersäure kann man durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder entfärben. Vor Staub ist die Salpetersäure gut zu schützen, da dieser gleichfalls Veranlassung zur Zersetzung geben würde. — Wird reine Salpetersäure im Ballon bezogen, so thut man gut, den Inhalt desselben recht bald nach der Ankunft in Flaschen von 5—10 Litern zu vertheilen. Die Flaschen sind nur zu $^9/_{10}$ ihres Volumens anzufüllen, damit die Säure Gelegenheit hat, sich auszudehnen, ohne die Gefässe zu zertrümmern oder die Stopfen hinauszuschleudern.

Die Dispensation reiner Salpetersäure erfolge in Flaschen mit Glasstöpseln. Bei grösseren Mengen verklebe man die letzteren noch mit etwas Baumwachs. Man mache die Abholenden auch auf die gefährlichen Eigenschaften der Säure aufmerksam. Durch Salpetersäure in gefärbten Stoffen verursachte Flecken sind in der Regel durch Ammoniak nicht mehr zu entfernen, weil die betreffenden Farbstoffe durch die Salpetersäure oxydirt werden, z. B. Indigo zu Isatin.

Das Einathmen von Salpetersäuredämpfen in grösserer Menge ist bisweilen augenblicklich nicht belästigend. Es sind aber Fälle bekannt, in denen — obgleich zunächst eine Belästigung nicht empfunden wurde — der Tod nach mehreren Stunden völligen Wohlbefindens erfolgte, eine Mahnung, sich dem Einathmen von Salpetersäuredämpfen nicht unvorsichtig auszusetzen.

Wenn Salpetersäure sich auf leicht oxydirbare und leicht entzündliche Stoffe, z. B. Holzspähne, Stroh, Lumpen u. s. w. ergiesst, so kann, namentlich in der heissen Jahreszeit, Selbstentzündung erfolgen. Doch ist diese Gefahr bei den später zu behandelnden concentrirteren Säuren wesentlich grösser.

Wirkung und Anwendung. Auch in verdünntem Zustande wird Salpetersäure vom Magen aus weniger gut vertragen als andere Säuren. Man giebt sie innerlich nur selten und dann in grosser Verdünnung (1 : 200) bei Leberaffektionen, Gelbsucht, Bright'scher (sprich Breit'scher) Krankheit. Aeusserlich wirkt sie in concentrirtem Zustande stark ätzend, erzeugt gelbgefärbte Schorfe. Man benutzt die concentrirte Säure als Aetzmittel. Mit Wasser verdünnt zu reizenden Fussbädern (30—50 gr auf ein Fussbad), zum Bepinseln von Frostbeulen (1 Acid. nitric. 10 Aq. Cinnamomi), doch dürfen offene Stellen nicht vorhanden sein, in sehr starker Verdünnung als Verbandwasser bei Hospitalbrand.

Technisch findet Salpetersäure in den verschiedensten Stärken eine sehr ausgedehnte Anwendung: als Reagens in der Analyse, als Beizmittel in der Metallindustrie (sog. Brenne) zur Herstellung der Nitroverbindungen, Nitrobenzol, Pikrinsäure u. a. m., zur Darstellung von Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, Nitroglycerin, von Silbernitrat u. dergl. mehr.

Solidificirte Salpetersäure, *Acidum nitricum solidificatum*, wurde von Bivallié gegen Krebsgeschwüre empfohlen. Zu ihrer Bereitung, welche jedoch stets unmittelbar vor der Anwendung geschehen muss, giebt man an einem luftigen Orte einige Charpiebäuschchen in einen durch heisses Wasser zuvor erwärmten Porzellanmörser und betropft die Charpie unter Drücken mit dem warmen Pistill mit einer Salpetersäure von circa 1,35 spez. Gewicht, welche also hier sehr gut durch doppeltes Scheidewasser ersetzt werden kann, bis eine gallertartige Masse entstanden ist. Diese Masse wird 15 Minuten lang auf dem von einem nassen Tuche eingefassten Krebsgeschwür liegen gelassen, und nach ihrer Beseitigung wird die Wunde mit gesättigter Alaunlösung gewaschen. Diese Aetzung soll nicht sehr schmerzhaft sein, was sich aber nicht bestätigt hat.

Acidum compositum Reitzii, welches äusserlich und innerlich gegen Krebs angewendet wird, bereitet man in folgender Weise: 160,0 Acid. nitric., 10,0 Acid. hydrochloric., 10,0 Aether und 7,5 Borax werden in eine sehr geräumige Flasche gegossen und nach dichtem Verschluss derselben 1—2 Tage bei Seite gestellt, bis sich in der Mischung die chemische Aktion vollendet hat. Dann giesst man das Gemisch in kleinere Gefässe. Das Liniment, mit welchem Reitz die Behandlung des Carcinoma beginnt, ist: Rp. *Acidi comp. Reitzii 3,0, Olei Hyoscyami, Olei Olivar. ana 25,0. M.* Damit werden die Extremitäten täglich vor dem Schlafengehen eingerieben (dem Verlaufe der Lymphgefässe folgend). Innerlich lässt Reitz gebrauchen: Rp. *Acidi comp. Reitzii 2,0, Spiritus aetherei 4,0.* M. S. Täglich 1mal 10 Tropfen in Zuckerwasser.

Acidum chloro-nitrosum, Acidum nitro-hydrochloricum dilutum (Anglorum), **Acidum nitroso-chlorosum, Acidum chloro-nitricum, Aqua Regis, Aqua regia, Königswasser, Salpetersalzsäure, Diluted nitro-hydrochloric acid,** ist ein Gemisch aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, welches nur zum Gebrauch hergestellt wird. Die erste Ausgabe der Ph. Germ. hatte dieses Gemisch recipirt, die zweite Ausgabe hat es gestrichen, obgleich es von Aerzten, wenn auch sehr selten, noch gefordert wird.

Dieser Mischung gaben die Alchymisten den Namen „Königswasser", weil es nur mit ihrer Hilfe möglich war, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen. Weder

Salpetersäure noch Salzsäure für sich vermögen Gold aufzulösen, wohl aber thut dies eine Mischung beider. Uebrigens löst Königswasser auch Platin auf. Die Wirkung des Königswassers erklärt man entweder dadurch, dass Salpetersäure und Salzsäure unter Bildung von Chlor auf einander einwirken, so dass das Chlor das wirksame Agens im Königswasser ist:

$$2\,HNO_3 + 6\,HCl = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Cl_2$$

Salpetersäure Salzsäure Wasser Stickoxyd Chlor

oder dadurch, dass sich zunächst Chlorverbindungen der Salpetersäure (Nitrosylmonochlorid und Nitrosyldichlorid) bilden, welche später das Chlor im Atom-Zustande abgeben:

$$3\,HNO_3 + 9\,HCl = 2\,NOCl + NOCl_2 + 6\,H_2O$$

Salpetersäure — Salzsäure — Nitrosylmonochlorid — Nitrosyldichlorid.

Wenn *Aqua regia* zu Fussbädern verordnet wird, so mischt man sie aus den reinen Säuren zusammen, da das Arzneibuch die rohe Salzsäure überhaupt nicht mehr aufgenommen hat. Zu Fussbädern dieser Art dürfen nur hölzerne Wannen Verwendung finden.

Acidum nitricum crudum.

Rohe Salpetersäure; Scheidewasser; Aqua fortis; Spiritus nitri acidus; Eau forte; Esprit de nitre; Acide nitreux blanc; Acide azotique du commerce; Spirit of nitre.

Klare, farblose oder gelblich gefärbte, in der Wärme ohne Rückstand flüchtige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,38 bis 1,40 spez. Gewicht, in 100 Theilen mindestens 61 Theile Salpetersäure enthaltend.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Die Pharm. Germ. I. hatte die rohe Salpetersäure aufgenommen. Die Pharm. Germ. II. hatte sie gestrichen und das Arzneibuch für das Deutsche Reich (Pharm. Germ. III.) hat sie wieder aufgenommen.

Darstellung. Die Darstellung der rohen Salpetersäure erfolgt fabrikmässig, in der Regel im Anschluss an die Schwefelsäurefabrikation. Als Ausgangsmaterial dient der billigere Chilisalpeter und eine rohe Schwefelsäure (Pfannensäure), wie sie nach dem Abdampfen der Kammersäure in den Bleipfannen resultirt. Die Destillation erfolgt entweder aus gläsernen, oder — was der häufigere Fall ist — aus gusseisernen Retorten. Das letztere ist aus dem Grunde möglich, weil Schwefelsäure, sowohl wie Salpetersäure in concentrirtem Zustande Eisen nur wenig angreifen.

Das Verhältniss zwischen Chilisalpeter (Natriumnitrat) und Schwefelsäure wird so gewählt, dass sich als Endprodukt Natriumdisulfat bilden kann, so dass also die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur und deshalb ohne erhebliche Zersetzung zu Ende geführt werden kann. Auf 100 Th. $NaNO_3$ werden 110 Th. Schwefelsäure angewendet, das ist etwas weniger als 1 Mol. H_2SO_4 für 2 Mol. $NaNO_3$ und zwar deshalb, weil dieses Salz für diese Darstellung doch nicht in chemisch reinem Zustande benutzt wird.

Die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickten gläsernen Retorten werden mit Sand in eiserne Kapellen eingesetzt, welche letzteren zu einem sogenannten „Galeerenofen“ zusammengesetzt sind. In einem solchen Ofen können durch eine Feuerung 10—12 Kapellen oder Retorten zugleich geheizt werden. Wegen der Aehnlichkeit dieser Oefen sammt den eingelegten Retorten mit den Rudergaleeren der alten Römer hat man ihnen den Namen Galeerenöfen gegeben. Den Retorten giebt man gläserne oder thönerne Vorlagen, mitunter auch Vorlagen nach dem System der Woulf'schen Flaschen, wie sie bei der Fabrikation der Salzsäure in Anwendung kommen (Fig. 26 u. 27).

Häufiger sind jetzt eiserne Blasenapparate statt der Retorten im Gebrauch. Eine solche Blase (*A*) hat ungefähr einen Durchmesser von 1,33 m und eine Höhe von 0,8 m und ist in den Ofen so eingesetzt, dass sie vom Feuer fast ganz umspült wird. Ihre Oeffnung, durch welche die Beschickung geschieht, ist mit einem eisernen Deckel geschlossen, welcher durch Thon und Gypskitt dicht gemacht wird. Der gläserne Vorstoss (*B*) ist mit Thonkitt an eine thönerne Röhre, welche wiederum in den Hals der Blase eingekittet ist, angesetzt. Dem Vorstoss reiht sich ein System (*CDE*) thönerner Vorlagen an, welche die Einrichtung der Woulf'schen Flaschen haben. Damit diese

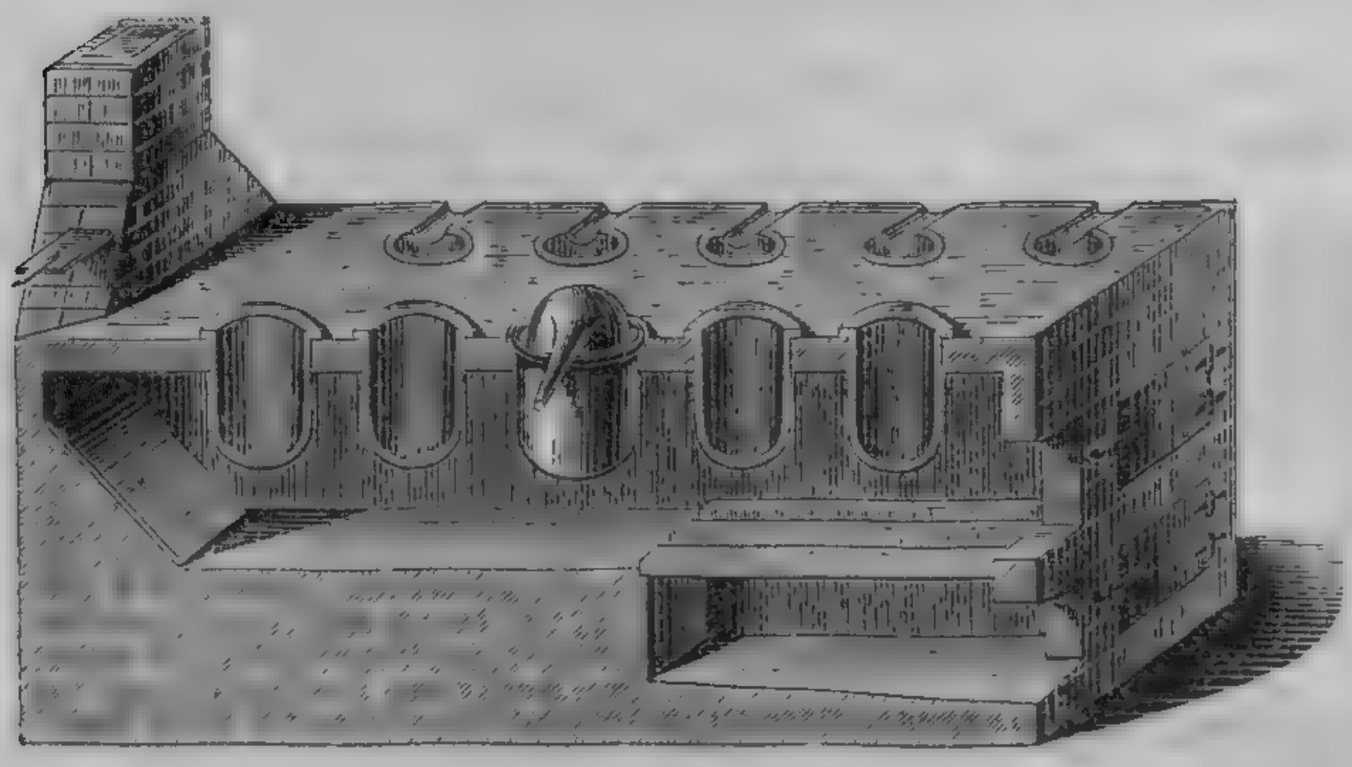


Fig. 26. Galeerenofen.

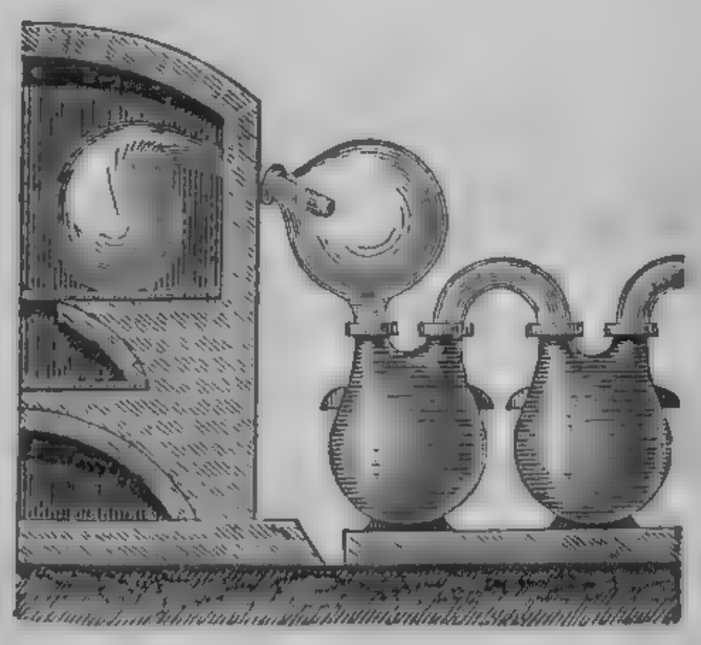


Fig. 27. Vorlagen nach dem System der Woulf'schen Flaschen.

Vorlagen beim Eintritt der heissen Säuredämpfe nicht springen, werden sie vorgewärmt, indem man den heissen Dampf der Feuerung durch den Kanal *o* steigen lässt. Dieser Kanal lässt sich durch einen Schieber absperren, so dass der Dampf zum Durchgang durch den Kanal *n* genöthigt ist. Wird mit demselben Schieber der Kanal *n* geschlossen, so öffnet sich der Kanal *o* für den Durchgang der Feuerungsgase. Die Destillation geht bei einer Temperatur von ca. 140° von Statten. Die gewonnene Salpetersäure ist durch Untersalpetersäure roth gefärbt. Man erhitzt sie daher bis auf ca. 90° C. und leitet den entweichenden Untersalpetersäuredampf in die Schwefelsäurekammern. Dann füllt man

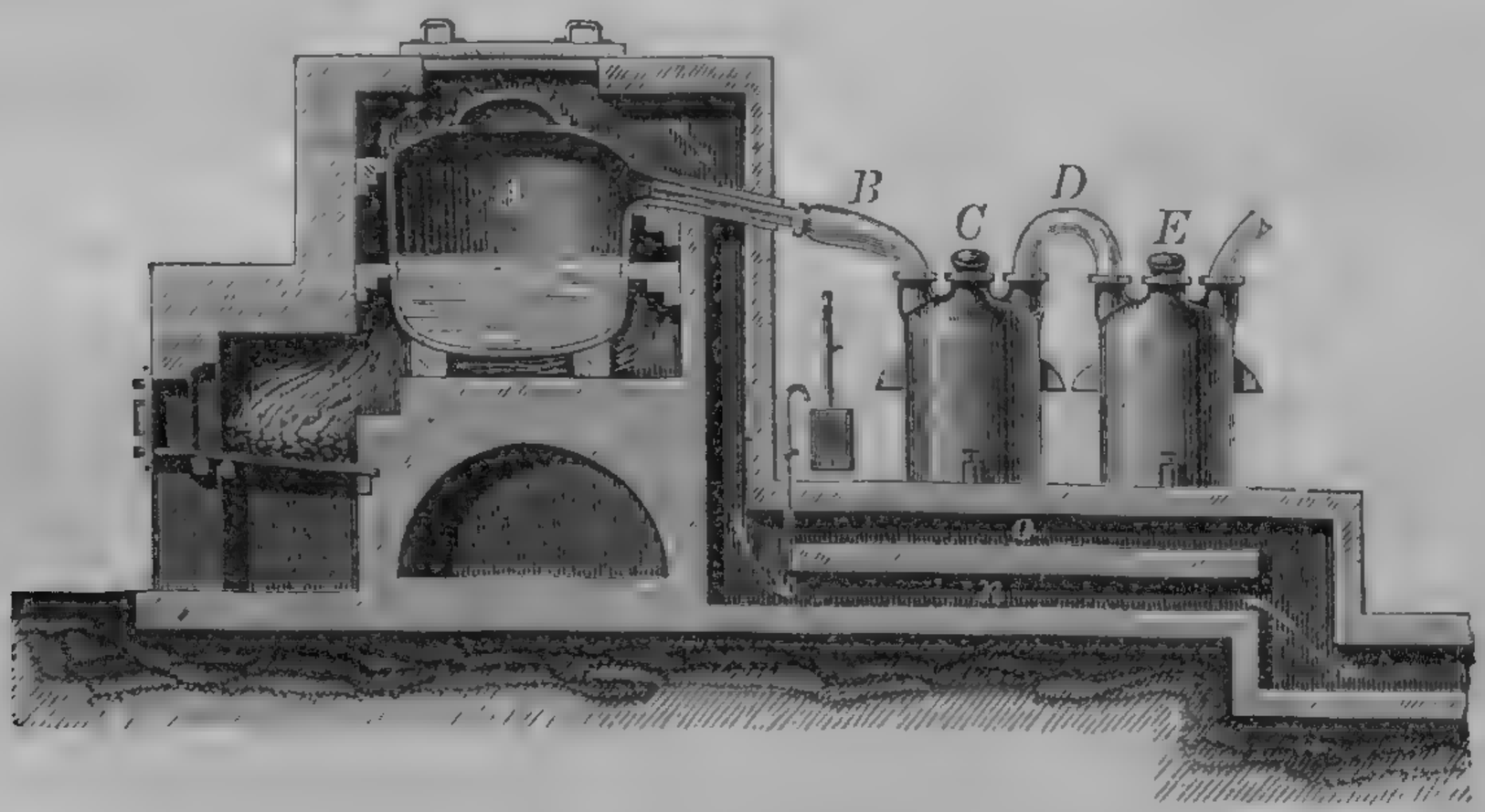


Fig. 28. Eiserner Blasenapparat zur Darstellung roher Salpetersäure.

die Säure in Glasballons, welche in Körbe eingesetzt sind, und bringt sie in den Handel.

Statt der gläsernen Retorten wendet man im Fabrikbetriebe auch thönerne Retorten an.

Nicht ohne Interesse ist die schon von Glauber gekannte Thatsache, dass die Salpetersäure aus den Alkalinitraten auch durch Glühen mit Thonerde (R. Wagner), Thonerdehydrat, Kieselsäure, ja sogar durch Thonerdesilikate ausgetrieben werden kann. Allerdings ist hierzu ein sehr bedeutender Wärmegrad erforderlich, wodurch die Be-

nutzung dieser Methode wesentlich erschwert ist. Da jedoch zur Zeit Thonerde in erheblichen Mengen bei der Verarbeitung von Bauxit oder Kryolith auf Soda als Nebenprodukt erhalten wird, so ist diese Art der Zersetzung doch nicht ohne praktische Bedeutung:

$$\underset{\text{Thonerde}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{6NaNO_3} = \underset{\text{Aluminium-oxydnatrium}}{Al_2(ONa)_6} + \underset{\text{Stickstoff-dioxyd}}{6NO_2} + \underset{\text{Sauer-stoff.}}{3O}$$

Eigenschaften. Die rohe Salpetersäure bildet eine klare, farblose oder — durch gelöste Stickoxyde — schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft mässig raucht, und in der Wärme völlig flüchtig ist. Die Flüchtigkeit ermittelt man zweckmässig durch Verdampfen von etwa 10 ccm der Säure in einer blanken Platinschale. Ihr spezifisches Gewicht bewegt sich zwischen 1,38 bis 1,40 entsprechend einem Gehalte von 61—65% HNO_3. Wenn die Säure in der Wärme des Wasserbades völlig flüchtig und nicht zu stark gefärbt ist, so bietet die Bestimmung des spezifischen Gewichtes hinreichende Gewähr für den richtigen Gehalt an Salpetersäure.

Von Verunreinigungen, auf welche übrigens das Arzneibuch Rücksicht nicht nimmt, kommen in der rohen Salpetersäure stets vor: kleine Mengen von Schwefelsäure, freies Chlor, Untersalpetersäure, bisweilen auch Jod oder Jodsäure, welche letzteren begreiflicherweise dem Chilisalpeter entstammen. Von nichtflüchtigen Verunreinigungen, welche im Verdampfungsrückstand sich zeigen würden, kommen gelegentlich einmal Eisen und Natriumnitrat vor. Eine etwa nothwendig werdende Prüfung würde sich an die unter *Acidum nitricum* angegebene anzulehnen haben.

Aufbewahrung. Die rohe Salpetersäure ist ebenso wie die reine Salpetersäure in Flaschen mit Glasstopfen (Korke werden sehr schnell zerstört) vorsichtig aufzubewahren. Da die Dampfspannung dieser Säure erheblich grösser ist als diejenige der reinen Säure, so ist die Aufstellung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlicht geschützten Orte für sie noch wichtiger als für Acid. nitric. pur. Auch empfiehlt es sich, die Standgefässe auf Porzellanteller zu stellen und mit eingeschliffenen Ueberfangglocken zu versehen, um das Entwickeln von Salpetersäuredämpfen, welche neben Brom die schlimmsten Feinde der rothen Emailleschrift sind, nach Möglichkeit zu verhüten. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, keine zu grossen Vorräthe in der Officin zu halten. Das Oeffnen eines Gefässes mit roher Salpetersäure besorge man vorsichtig, lediglich mit Daumen und Zeigefinger und halte die Hand so, dass sie möglichst entfernt von der Oeffnung bleibt, da durch die stets vorhandene Spannung in dem Gefässe regelmässig kleine Tröpfchen verspritzt werden, welche, auf die Haut gelangend, unangenehm prickeln.

Gefässe mit Salpetersäure fülle man niemals mehr als zu $^4/_5$ ihres Inhaltes an; zum Versande verkitte man die Stopfen mit Baumwachs. Soll übrigens Salpetersäure versendet werden, so lasse man sie erst mittlere Temperatur annehmen, fülle sie keineswegs kalt ein, weil durch die später erfolgende Erwärmung und Ausdehnung leicht Bruch der Gefässe erfolgen kann. Diese Vorsichtsmassregel ist um so wichtiger, als Salpetersäure, von der Concentration der rohen, Heu, Stroh, Holz-, Sägespähne und dergl. sehr leicht in Brand setzen kann.

Anwendung. Die medizinische Anwendung der rohen Salpetersäure ist eine äusserst seltene. Jedenfalls wird sie nur zur äusseren Anwendung und zwar vielleicht einmal gelegentlich zu Fussbädern verordnet werden. Im Handverkauf wird sie bisweilen zum Aetzen von Warzen, auch für die Thierarzneipraxis gefordert und ist dann nur mit der entsprechenden Vorsicht abzugeben.

Dagegen ist ihr Verbrauch zu technischen Zwecken recht gross. Die Metallindustrie benutzt sie zu Beizen (eine sog. Brenne ist eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure event. mit Zusatz von Russ und Kochsalz); sie dient ferner zum Vertieftätzen in Metalle, zur Darstellung von Collodiumwolle, Schiessbaumwolle; zum Dunkelbeizen von Mahagoniholz, kurz es ist eine der in der Technik am meisten gebrauchten Säuren.

Acidum nitricum fumans.

Rauchende Salpetersäure; Acidum nitroso-nitricum; Spiritus Nitri fumans; Acide azotique fumant.

Klare, rothbraune, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit, welche erstickende gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spez. Gewicht 1,45 bis 1,50.

Vorsichtig aufzubewahren.

Nomenklatur. Die (rothe) rauchende Salpetersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen farblosen Salpetersäure dadurch, dass sie im Grossen und Ganzen fast wasserfreies Salpetersäurehydrat ist, in welchem reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd = Untersalpetersäure NO_2 aufgelöst sind. In Folge dieses Gehaltes an Untersalpetersäure besitzt diese Säure eine mehr oder weniger rothbraune Färbung und dazu die Eigenschaft, an der Luft reichliche gelbrothe Dämpfe auszustossen.

Da man in chemischen Kreisen mit dem Namen „weisse rauchende Salpetersäure“ sehr häufig eine Salpetersäure von rund 70 % HNO_3 und dem spez. Gewicht von etwa 1,40—1,45 bezeichnet, so ist es, um Missverständnissen vorzubeugen, nicht unnütz, das in Frage stehende Präparat in der Praxis als „rothe rauchende Salpetersäure“ zu charakterisiren.

Darstellung. Die Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure erfolgte früher ausschliesslich in der Weise, dass man 2 Mol. Kaliumnitrat (Kalisalpeter) mit 1 Mol. Schwefelsäure der Destillation unterwarf. Dabei verläuft in analoger Weise, wie bei der Darstellung der Salzsäure angegeben, der Process in zwei Stadien. In dem ersten Stadium wirkt die Schwefelsäure auf 1 Mol. Kaliumnitrat unter Bildung von Salpetersäure und Kaliumdisulfat ein:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} = \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Kaliumdisulfat.}}{HKSO_4}$$

Dieser Theil der Reaktion spielt sich bei etwa 150° C. ab; die Folge davon ist, dass die in Freiheit gesetzte Salpetersäure unzersetzt übergeht.

Wird nun die Temperatur erhöht, so wirkt über 200° C. das gebildete Kaliumdisulfat nun auf das noch vorhandene (zweite) Molekül Kaliumnitrat ein:

$$\underset{\text{Kaliumdisulfat}}{HKSO_4} + \underset{\text{Salpeter}}{KNO_3} = \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4}$$

Es wird nun auch die zweite Hälfte der Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Da aber diese Reaktion bei einer Temperatur (200—300° C.) sich abspielt, bei welcher Salpetersäure nicht mehr unzersetzt bestehen kann, so wird die Salpetersäure zersetzt und zwar zerfällt sie dabei in Wasser, Untersalpetersäure (= Stickstoffdioxyd) NO_2 und Sauerstoff

$$\underset{\text{2 Mol. Salpetersäure}}{\begin{matrix}NOO\,O\,H\\NOO\,O\,H\end{matrix}} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Während der Sauerstoff entweicht, verflüchtigen sich das gebildete Wasser, sowie die Untersalpetersäure; beide werden in der Vorlage verdichtet, so dass die aus dem ersten Stadium der Reaction herstammende, in der Vorlage befindliche, annähernd wasserfreie Salpetersäure nun durch das gebildete Wasser (circa 8 %) etwas verdünnt, andererseits aber mit Stickstoffdioxyd gesättigt wird.

Es liegt also hier gerade der umgekehrte Fall vor, wie bei der Darstellung der reinen farblosen Salpetersäure, dem *Acidum nitricum*. Während man bei dem letzteren Zersetzung und damit Bildung von Stickstoffdioxyd durch Vermehrung der anzuwendenden Schwefelsäuremenge möglichst zu vermeiden sucht,

strebt man bei der Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure die Entwickelung von Stickstoffdioxyden durch Verminderung der Schwefelsäuremenge auf das theoretische Verhältniss direkt an.

Die Ausführung der oben skizzirten Darstellung erfolgt in nachstehender Weise (vergl. Fig. 29):

In eine möglichst gut in die Kapelle hineinpassende trockene Retorte *a* mit recht langem Schnabel bringt man 2 Th. (= 2 Mol.) getrockneten und gesiebten reinen Kalisalpeter so, dass die Retorte höchstens zur Hälfte angefüllt ist. Die Retorte wird in die Kapelle eingesetzt und über die Salzschicht hinaus in trocknen Sand eingebettet. Dann giesst man 1 Th. (1 Mol.) möglichst starke englische Schwefelsäure auf und setzt eine tubulirte Vorlage *b* an. Dieselbe muss mindestens ebenso gross sein, wie die benutzte Retorte, und gut gekühlt werden können. In den Tubus *c* wird ein Glasrohr *d* eingesetzt, welches man in ein Gefäss mit Wasser oder Alkalilauge, event. auch in einen Schornstein einmünden lässt. Wenn der Apparat ordnungsmässig zusammengesetzt ist, beginnt man langsam anzufeuern. Zunächst entweichen rothe Dämpfe, dann destillirt wasserfreies, ziemlich ungefärbtes Salpetersäurehydrat HNO_3 über. Wenn etwa die Hälfte

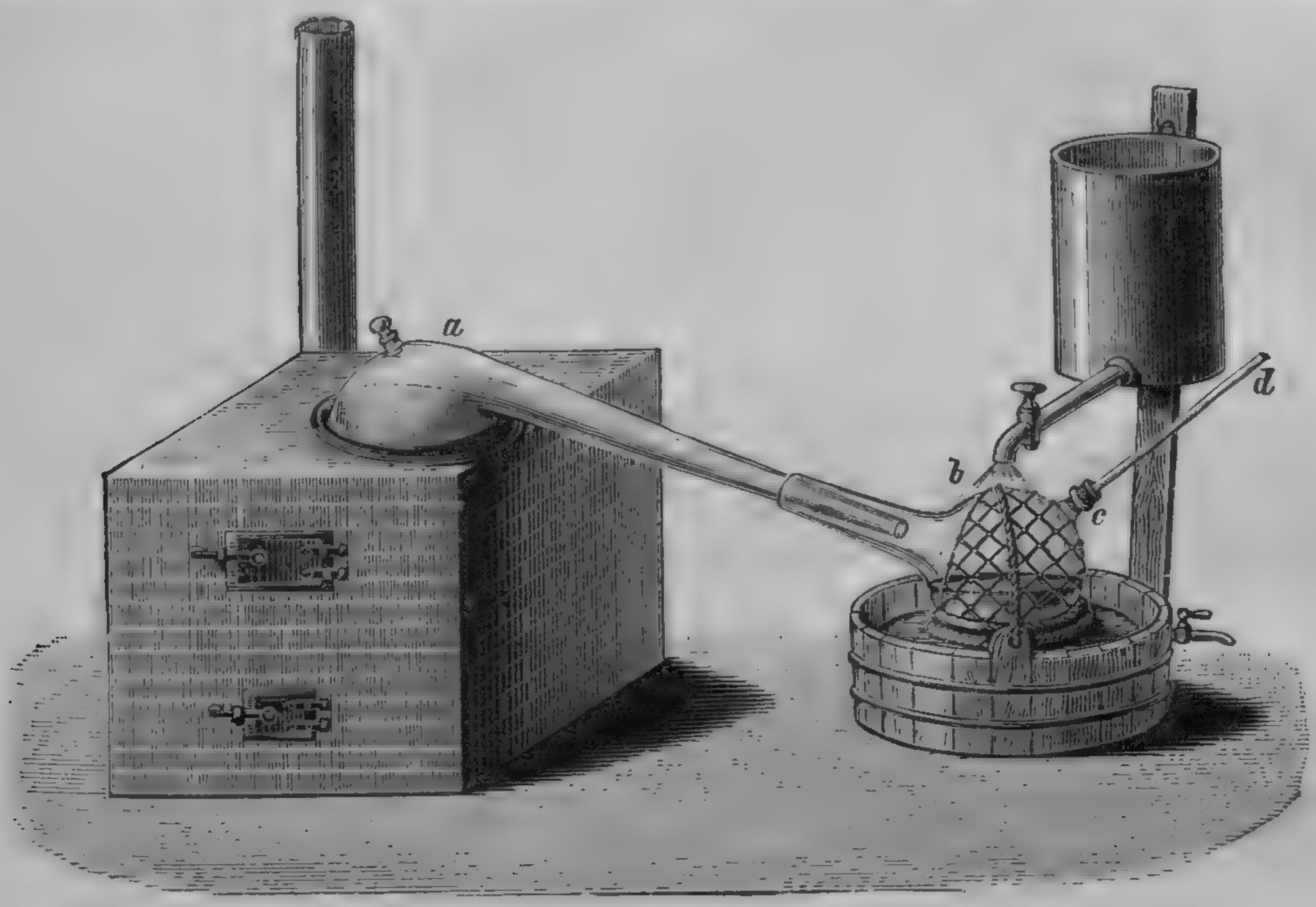


Fig. 29.

der zu erwartenden Salpetersäure übergegangen ist, und der Retorteninhalt ein trocknes Aussehen angenommen hat, so verstärkt man langsam das Feuer. Die durch Einwirkung des Kaliumdisulfates auf den noch vorhandenen Salpeter in Freiheit gesetzte Salpetersäure zerfällt bei dieser Temperatur in Wasser, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Retorte und Vorlage füllen sich mit einem braunen, fast schwarzen Dampfe an und es ist nun nothwendig, die Vorlage sehr gut (durch Eiswasser) zu kühlen. Die Hauptmenge der braunen Dämpfe von (Untersalpetersäure) Stickstoffdioxyd verdichtet sich in der Vorlage bez. löst sich in der dort schon befindlichen Salpetersäure auf: ein kleinerer Theil verflüchtigt sich zugleich mit dem freiwerdenden Sauerstoff durch das Glasrohr des Tubulus und wird entweder durch Wasser oder Alkali aufgefangen, oder in einen Schornstein abgeleitet. Wenn der Inhalt der Retorte wieder sichtbar wird, kann man annehmen, dass die Operation beendigt ist.

Diese früher ausschliesslich angewendete Methode giebt ein vorzügliches Präparat, hat aber den Nachtheil, dass eine ziemlich hohe Temperatur angewendet werden muss, durch welche die Retorte gefährdet ist. Ausserdem ist es schwierig, den aus neutralem Kaliumsulfat bestehenden Salzrückstand aus der Retorte herauszubringen.

Aus diesen Gründen hat man die Vorschrift dahin modificirt, dass man so viel Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters anwendet, dass Kaliumdisulfat als Endprodukt und eine von Untersalpetersäure ziemlich freie Salpetersäure resultirt. Um dieser einen Gehalt an Untersalpetersäure einzuverleiben, setzt man entweder während der Destillation leicht oxydirbare Körper wie Kohle, Schwefel, Stärke hinzu, welche schon bei niedrigerer Temperatur einen Theil der Salpetersäure zu Untersalpetersäure reduciren, oder man sättigt farblose Salpetersäure mit ad hoc entwickelten Untersalpetersäuredämpfen. — Hager gab folgende Vorschrift im Kommentar zur Pharm. Germ. II.

In eine trockene Tubulatretorte schüttet man 10 Th. getrockneten, grobgepulverten, durch Absieben vom feinen Pulver befreiten Kalisalpeter, mit der Vorsicht, den Retortenschnabel innerhalb nicht zu bestäuben. Hätte eine Bestäubung stattgefunden, so muss man den Staub mit einem Stabe, welcher an einem Ende mit Watte umwickelt ist, wegnehmen. Uebrigens bleibt der Staub in einer völlig trocknen Retorte nicht hängen. Die Retorte legt man in ein Sandbad, wie auch bei Darstellung der reinen Salpetersäure, S. 108, angegeben ist, und übergiesst den Salpeter mit Hülfe eines langröhrigen Trichters mit 9 Th. einer Schwefelsäure, dargestellt durch Mischung aus 6 Th. Englischer und 3 Th. rauchender Schwefelsäure. Im Anfange der Heizung entwickelt sich wie bei der Darstellung der reinen Salpetersäure aus Kalisalpeter, S. 109, ein braunrother Dampf, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend. Unter guter Kühlung der Vorlage destillirt man so lange bei mässiger Feuerung, bis die Farbe des Dampfes ihre Intensität verloren hat und dieser nur schwach gelblich erscheint. Dann legt man eine andere trockne Vorlage an, in welche der Retortenschnabel möglichst tief hineinreicht und fährt in der Destillation fort. Nachdem circa $1^1/_2$ Th. Säure überdestillirt sind, öffnet man den Tubus der Retorte und wirft 1 bis 2 staubfreie bohnengrosse Holzkohlenstückchen auf die Destillationsmasse, was man z. B. bei einer Menge von 2500 gr in Arbeit genommenen Kalisalpeters noch zweimal wiederholt. Die Kohle saugt Salpetersäure auf, diese zersetzend und liefert auf diese Weise eine so reichliche Menge Untersalpetersäure, dass ein stark gefärbtes Destillat gewonnen wird. Man heizt so lange, als Salpetersäuretropfen in ruhigem Tempo aus dem Retortenschnabel abtropfen. Werden die Tropfen seltener, so legt man einen frischen Kolben vor und fängt den Rest besonders auf, denn bei Mangel an Salpetersäure und bei Gegenwart von Kohle wirkt diese auf das Kaliumdisulfat zersetzend und es geht Schwefligsäure (SO_2) über, welche sich zu Schwefelsäure oxydirt und das Destillat verunreinigt. Auf diese Weise erhält man aus 10 Th. Kalisalpeter 5 Th. rauchende Salpetersäure. Das erste, chlorhaltige Destillat lässt sich zur Darstellung des Eisenchlorids verwenden und der Retortenrückstand kann zu Kaliumsulfat verarbeitet werden (vergl. auch S. 111).

Nach Brunner übergiesst man in einer Retorte 100 Th. Salpeter und 5 Th. Schwefelblumen (oder 100 Th. Salpeter und 3,5 Th. gepulverte Stärke) mit 100 Th. concentrirter Schwefelsäure und destillirt bei Anwendung von Schwefelblumen 50 Th., bei Anwendung von Stärke 60 Th. ab. Im ersteren Falle enthält das Destillat deutliche Mengen von Schwefelsäure, von denen es durch Rektifikation bei niedriger Temperatur befreit werden kann.

Nach einem anderen Vorschlage entwickelt man durch Erhitzen von 1 Th. Stärkemehl und 20 Th. Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht Untersalpetersäure (= Stickstoffdioxyd NO_2) und leitet diese in Salpetersäure von 1,45—1,50 spez. Gewicht.

Bei der fabrikmässigen Darstellung benutzt man eiserne Destillirgefässe, unterwirft Gemische aus gleichen Mol. Natriumdisulfat und Natriumnitrat der Destillation und leitet die daraus reichlich entstehende Untersalpetersäure in concentrirte Salpetersäure:

$$\underset{\text{Natriumdisulfat}}{2\,NaHSO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{2\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd.}}{2\,NO_2} + H_2O + O$$

Eigenschaften. Die stärkste rothe rauchende Salpetersäure hat ein spez. Gewicht von 1,50—1,52 und ist nahezu reines Salpetersäurehydrat, welches Untersalpetersäure gelöst enthält. Dadurch dass das Arzneibuch ein spez. Gewicht von 1,45—1,50 fordert, lässt es einige, übrigens nicht in Betracht kommende Prozente Wasser zu.

Im Uebrigen bildet die rauchende Salpetersäure des Arzneibuches eine klare, rothbraune Flüssigkeit (nur schwach orangegelb gefärbte Präparate wären demnach nicht zulässig), welche bei gewöhnlicher Temperatur rothgelbe, ätzende, erstickende,

Dämpfe ausstösst, beim Verdünnen mit Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas sich erst grünlich, dann bläulich färbt, schliesslich in eine farblose Flüssigkeit übergeht. Die Farbenwandlung der rauchenden Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser beruht in dem Zerfallen des Untersalpetersäureanhydrides in Salpetersäure und Salpetrigsäureanhydrid, dessen Blau mit dem Gelb des ersteren Anhydrids Grün erzeugt. Beim Erwärmen wird sie unter Abgabe der in ihr gelösten Untersalpetersäure fast oder ganz farblos, beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Prüfung. Dieselbe beschränkt sich auf die Ermittelung des spez. Gewichtes und der völligen Flüchtigkeit.

1. Das spez. Gewicht betrage 1,45—1,50. Zur Ermittelung temperire man die Säure zweckmässig zunächst auf 15° C., dann nehme man das spez. Gewicht mit Hilfe eines Aräometers und hüte sich dabei vor dem Einathmen der aufsteigenden Dämpfe. Aräometer und Cylinder sind sofort mit viel Wasser abzuspülen und jeder etwa vergossene Tropfen Salpetersäure ist sofort mit einem nassen Schwamme wegzuwischen. Sogenannte empyrische Proben zur Bestimmung des spez. Gewichtes vermeide man, denn sie geben keine entscheidende Antwort und schliesslich ist doch gerade der Apotheker derjenige, welcher eine solche Operation in erster Linie ohne Schaden auszuführen im Stande sein muss.

Um die völlige Flüchtigkeit festzustellen, verdampfe man — wenn die Säure chlorfrei ist — 5 bis 10 ccm in einer blanken Platinschale unter einem gut ziehenden Abzuge; es darf dann ein Rückstand nicht wahrzunehmen sein. Derselbe könnte aus Kalium- oder Natriumnitrat bestehen. Wäre die Säure chlorhaltig, so würde die Platinschale angegriffen werden und unter allen Umständen ein Rückstand von Platinchlorid hinterbleiben. In diesem Falle nehme man das Verdampfen auf einem Uhrglase vor.

Obgleich das Arzneibuch dies nicht vorschreibt, so empfiehlt es sich noch, die rauchende Salpetersäure auf Chlor und Schwefelsäure zu prüfen. Man verdünne sie im Verhältniss von 1 : 50 und prüfe nun einen Theil mit Baryumnitrat, es darf innerhalb 5 Minuten eine Trübung von Baryumsulfat nicht erfolgen, einen anderen Theil mit Silbernitrat, welches höchstens eine nur sehr geringe Opalescenz hervorbringen darf.

Es empfiehlt sich, nur solche Säure vorräthig zu halten, welche diese Prüfungen aushält. Denn die angeschaffte rauchende Salpetersäure wird der Hauptsache nach nicht zu medizinischen, sondern vielmehr zu technischen Zwecken verbraucht. Es kommt nun gar nicht selten vor, dass zu chemischen Zwecken rauchende Salpetersäure in der Apotheke geholt wird, in der Voraussetzung, dass das Präparat chlor- bez. schwefelsäurefrei ist. Wie beschämend für den Apotheker, wenn ihm dasselbe dann von dem betreffenden Chemiker mit Protest zurückgeschickt wird.

Aufbewahrung. Für die rauchende Salpetersäure gilt bezüglich der Aufbewahrung das bei Acidum nitricum Gesagte in noch verstärktem Maasse: Man bringe die rauchende Salpetersäure in starkwandigen Glasstopfengefässen unter, welche zweckmässig mit aufgeschliffenen Ueberfangkappen aus Glas versehen sind, und stelle die Gefässe auf Untersätze von Porzellan. Als Aufbewahrungsort wähle man einen möglichst kühlen, vor direktem Sonnenlicht völlig geschützten Platz im Keller. Diese Vorsichtsmaassregel ist durchaus nothwendig, denn eine Temperaturerhöhung von einigen Graden oder das Auffallen von Sonnenstrahlen während kurzer Zeit reicht hin, eine solche Dampfspannung in dem Gefässe zu erzeugen, dass der Stopfen herausgeschleudert wird, woraus natürlich unberechenbare Folgen entstehen können.

In der Offizin wird der praktische Apotheker rauchende Salpetersäure überhaupt nicht vorräthig halten, da durch die nun einmal unvermeidliche Dampfentwickelung der Säure die rothe Emailleschrift der Separandagefässe binnen Kurzem bis zur Unkenntlichkeit zerstört wird.

Bei dem Dispensiren der Säure beachte man folgende Winke. Der Stopfen des Gefässes ist mit Daumen und Zeigefinger vorsichtig zu lüften, während man den übrigen Theil der Hand möglichst abgewendet hält, um von den mit dem Dampfe stets heraustretenden Säuretröpfchen, welche schmerzhafte Brandbläschen erzeugen, nicht getroffen zu werden. Zum Einfüllen bediene man sich stets eines Trichters und zwar nehme man das Einfüllen nicht in der Offizin, sondern im Laboratorium vor. Vor dem Einathmen der Säuredämpfe hüte man sich nach Möglichkeit und benutze als Gegenmittel Alkohol, den man als Dampf einathmet oder in Likörform zu sich nimmt. Man hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass in einigen Fällen zwar unmittelbar nach dem Einathmen von Salpetersäuredämpfen sich Beschwerden nicht einstellten, dass dagegen die scheinbar ganz gesunden Personen nach Verlauf von Stunden plötzlich verstarben.

Auf die Haut gebracht, erzeugt rauchende Salpetersäure gelbe, sehr schmerzhafte und schwierig verheilende Brand- bez. Aetzwunden; die entweichenden Dämpfe färben Haut und Nägel durch Bildung von Xanthoproteïnsäure gelb. Die Färbung wird durch Ammoniak noch intensiver und verschwindet überhaupt erst nach Abstossung der veränderten Schichten und nach Ersatz derselben durch neues Gewebe.

Zum Versande sind starkwandige Glasstopfenflaschen zu wählen und diese nur zu $^3/_4$ ihres Inhaltes anzufüllen. Die gut eingeschliffenen Stopfen müssen mit Gyps oder Baumwachs verklebt sein. Ferner ist das Gefäss in Kieselguhr oder Sand einzubetten, da Holzspähne, Stroh, Sägemehl, Papier etc. beim Befeuchten mit rauchender Salpetersäure sehr leicht der Selbstentzündung anheimfallen.

In den letzten Jahren sind wiederholt Eisenbahnwaggons in Folge Zertrümmerns von Salpetersäuregefässen in Brand gerathen.

Wirkung und **Anwendung.** In der legitimen Medizin findet rauchende Salpetersäure nur höchst selten äusserliche Anwendung als Aetzmittel bei Warzen, Muttermälern, syphilitischen Geschwüren. Man trägt sie alsdann mittels eines Glaspinsels, Glasstabes oder auch eines Hölzchens auf.

Sollte rauchende Salpetersäure im Handverkaufe zu Heilzwecken verlangt werden, so verweigere man sie mit dem Hinweise auf ihre Gefährlichkeit, event. gebe man sie an sichere Personen gegen Giftschein ab!

In der Technik wird rauchende Salpetersäure vielfach gebraucht, namentlich zum Aetzen von Gravuren in Metall, ferner zur Bereitung von Schiessbaumwolle, von Nitrokörpern. In der organischen Analyse dient sie am häufigsten zur Bestimmung des Chlors nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohr. Hierzu ist es natürlich nothwendig, dass das benutzte Reagens selbst chlorfrei ist.

Der Abgabe rauchender Salpetersäure zu technischen Zwecken an sichere Personen steht nichts im Wege.

Acidum phosphoricum.

Phosphorsäure. Acide phosphorique officinal Gall. Phosphoric acid.

Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,154 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Phosphorsäure enthaltend, nach Neutralisation mittelst Natriumcarbonatlösung mit Silbernitratlösung einen gelben, in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslichen Niederschlag gebend.

Wird 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Phosphorsäure darf sich mit Silbernitratlösung weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändern; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, werde sie

ebenfalls nicht verändert und, mit 3 Raumtheilen Wasser verdünnt, weder durch Baryumnitratlösung noch, nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalatlösung verändert. — Mit 4 Raumtheilen Weingeist gemischt, bleibe die Säure klar. — 2 ccm der Säure mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt, dürfen nach dem Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung keine gefärbte Zone zeigen.

Geschichtliches. Die Entdeckung der Phosphorsäure, Ende des 17. Jahrhunderts, war eine natürliche Folge der Entdeckung des Phosphors (1669), und scheint Boyle damals auch schon einige Eigenschaften der von ihm entdeckten Phosphorsäure gekannt zu haben. Homberg stellte diese dann 1712 durch Verbrennen des Phosphors dar. Marggraf (Direktor der Hofapotheke in Berlin) lehrte die Abscheidung der Phosphorsäure (1740) zuerst aus dem Urinsalze (Sal urinae nativum, Sal microcosmicum, Natriumammoniumphosphat). Scheele erkannte sie (1781) als einen Bestandtheil der Knochen und schied sie aus diesen, wenn auch noch auf einem umständlichen Wege, ab. Wiegleb (Apotheker in Langensalza) sättigte (1781) die aus Knochen abgeschiedene Phosphorsäure mit Ammoncarbonat, glühte das erhaltene Ammoniumphosphat und erhielt auf diese Weise zuerst glasige Phosphorsäure.

Vorkommen. Phosphorsäure kommt in der Natur in allen drei Reichen stets nur an Basen gebunden, niemals frei vor. Im Thierreich ist sie in der Form von Calciumphosphat Hauptbestandtheil der Knochen, Zähne, Schalen der Crustaceen. Ferner findet sich Phosphorsäure in Fleisch und in allen thierischen Flüssigkeiten, Milch, Harn u. s. w. Im Pflanzenreich finden wir Phosphorsäure in allen Pflanzenaschen, namentlich in denjenigen der Samen und Früchte. Die Pflanzen, und von diesen die Thiere, entnehmen die Säure dem Mineralreich, wo sie an Calcium und Magnesium gebunden in dem Boden enthalten ist. Ablagerungen von Phosphaten finden sich als: Apatit ($3Ca_3[PO_4]_2 + CaFl_2$ oder $CaCl_2$), Phosphorit ($Ca_3[PO_4]_2$), Wawellit ($2Al_2[PO_4]_2 + Al_2[OH]_6 + 9H_2O$), Vivianit ($Fe_3[PO_4]_2 + 8H_2O$), Grünbleierz ($3Pb_3[PO_4]_2 + PbCl_2$), Sombrerit (Antillenguano aus Calcium- und Aluminiumphosphat bestehend), Koprolithen (angeblich fossile Excremente vorweltlicher Thiere), Struvit (Ammonium-Magnesiumphosphat), Triphyllin (Eisen-Lithiumphosphat), Talkapatit (Calcium-Magnesiumphosphat in Sibirien), häufiger als Raseneisenstein, Wiesenerz (Ferrophosphat mit Eisenoxyd und Silikaten) u. s. w.

Handelssorten. In den Handel kommt die Phosphorsäure als sog. Knochenphosphorsäure (*Acidum phosphoricum ex ossibus*), die früher officinell war, heute jedoch nur noch in der Technik Verwendung findet und als reine Phosphorsäure. Von letzterer führen die Preislisten auf: *Acidum phosphoricum crystallisatum;* ferner *Acidum phosphoricum glaciale* (ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphorsäure), *Acidum phosphoricum pur.* von 1,30 spez. Gewicht, *Acidum phosphoricum pur.* (D. Arzneibuch) von 1,154 spez. Gewicht, endlich *Acidum phosphoricum*, sirupdick, von 1,70 spez. Gewicht = 60° Bé.

Die **Darstellung** kann in der Weise erfolgen, dass man die Phosphorsäure aus den natürlich vorkommenden phosphorsauren Salzen, z. B. aus dem Calciumphosphat der Knochen durch stärkere Säuren (Schwefelsäure) abscheidet. (*Acid. phosphoricum ex ossibus.*) Indessen ist die auf diesem Wege zu gewinnende Phosphorsäure stets durch Calciumverbindungen und durch Schwefelsäure verunreinigt. Die Gewinnung der offizinellen Phosphorsäure erfolgt in allen Fällen durch Oxydation des gelben Phosphors. Nur bezüglich der für diese Oxydation benutzten Verfahren existiren Verschiedenheiten, welche in den nachstehenden Vorschriften ihren Ausdruck finden.

1. Verbrennen von Phosphor an der Luft oder im Sauerstoffstrome Um auf diese Weise kleine Mengen von Phosphorsäure darzustellen, bringt man Phosphor in Porzellanschälchen unter eine durch Wasser abgesperrte Glasglocke und bewirkt die Entzündung durch Berührung mit einem glühenden Eisendrahte. Grössere Mengen stellt man durch Verbrennen von Phosphor in Glasballons dar. — Der Phosphor verbrennt in trockner Luft zu Phosphorsäureanhydrid; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bilden sich die später zu erwähnenden Hydrate des Phosphorsäureanhydrides (Meta-, Pyro-, Orthophosphorsäure). — Da für die Verbrennung meist nicht genügend Sauerstoff

vorhanden ist, so bildet sich in der Regel auch etwas phosphorige Säure, es muss daher die endgültige Ueberführung in Phosphorsäure durch Oxydation der Verbrennungsprodukte mit Salpetersäure bewirkt werden. Das gebildete, unreine Phosphorsäureanhydrid wird in Wasser gelöst und durch Erhitzen mit Salpetersäure vollständig in Phosphorsäure übergeführt.

2. *Acidum phosphoricum per deliquium* stellt man in der Weise dar, dass in einen Trichter, welcher auf eine Glasflasche gesetzt ist, 10—12 cm lange, offene, an einem Ende etwas verengte Glasröhren *a b*, die mit Phosphorstangen beschickt sind, gelegt werden. Ueber Trichter und Flasche stellt man eine oben offene Glasglocke oder Flasche, deren Boden abgesprengt wurde. Das Ganze steht in einem Teller, auf dessen Boden Wasser gegossen wird, damit sich der Phosphor stets in einer feuchten Atmosphäre befindet und wird an einen kühlen Ort (in den Keller) gestellt. Unter diesen Bedingungen findet eine langsame Oxydation des Phosphors statt, das Oxydationsprodukt tropft in die Flasche und stellt eine fast farblose, ölartige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,185 dar. Es dauert aber Monate hindurch, bis eine erhebliche Menge Phosphor oxydirt ist; zu Anfang geht dies rascher, später aber sehr langsam. Da die in der Flasche angesammelte Säure ausser Phosphorsäure noch phosphorige und Unterphosphorsäure enthält, so muss dieselbe durch Oxydation mittels Salpetersäure (s. u.) in Phosphorsäure übergeführt werden. (Fig. 30.)

Ein auf demselben Princip beruhendes Verfahren hat Doebereiner dahin abgeändert, dass er Phosphorstangen so auf eine fingerdicke Schicht grobes Glaspulver

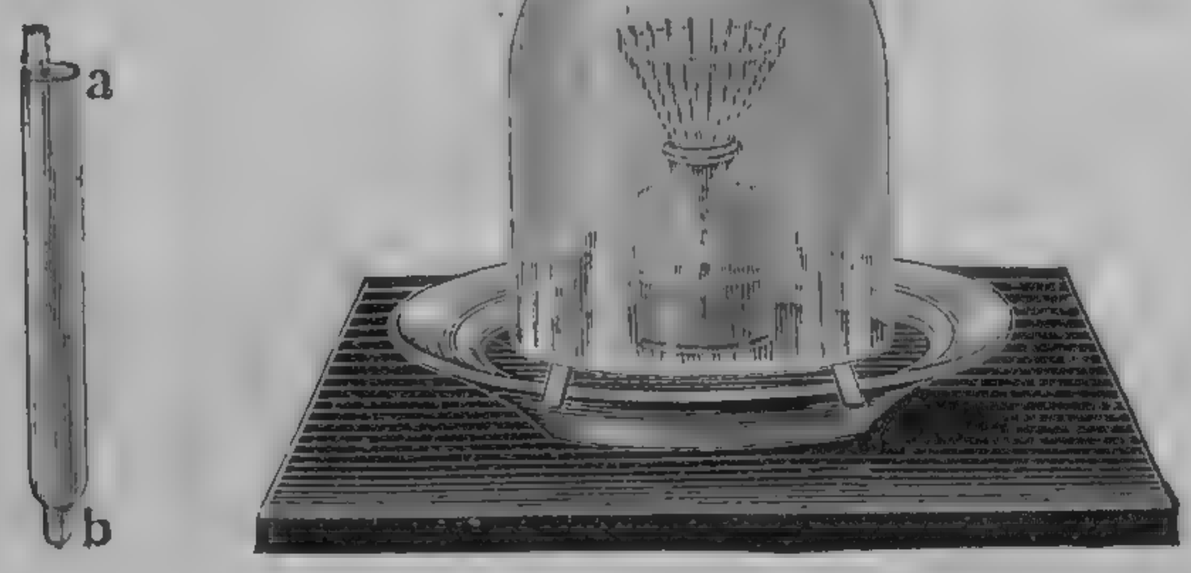


Fig. 30. Vorrichtung zur Darstellung von Acidum phosphoricum per deliquium.

legen lässt, dass die Stangen sich gegenseitig nicht berühren. Das Glaspulver wird mit Wasser durchtränkt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt.

Aber da, wie gesagt, die Oxydation des Phosphors an der Luft eine sehr langsame ist, so empfiehlt sich auch diese Darstellungsweise aus praktischen Gründen nicht.

3. Als Nebenprodukt gewinnt man Phosphorsäure bei der Darstellung der Jodwasserstoffsäure nach M. Pettenkofer. 17 Th. Phosphor werden in einem Becherglase mit kaltem destillirten Wasser bedeckt und dazu soviel heisses Wasser gegossen, dass die Gesammtmenge des Wassers 420 Th. beträgt. Alsdann setzt man nach und nach 35 Th. Jod hinzu. Nachdem die anfangs braune Flüssigkeit wieder farblos geworden, giesst man dieselbe in ein anderes Becherglas ab, in welchem sich 245 Th. Jod befinden, mit der Vorsicht, dass der ungelöste Phosphor noch von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. Die in der abgegossenen Flüssigkeit enthaltene Jodwasserstoffsäure löst reichliche Mengen Jod, was durch Umrühren befördert wird. Die so erhaltene braune Lösung wird dann wieder auf den zurückgebliebenen Phosphor gegossen und mit demselben solange in Berührung gelassen, bis sie sich entfärbt hat, worauf sie wieder in das zweite Becherglas kommt u. s. w. Etwas Phosphor bleibt amorph und ungelöst zurück. Von der durch Glaspulver filtrirten Flüssigkeit wird die Jodwasserstoffsäure abdestillirt, der Rückstand in einer Porzellanschale so lange über freiem Feuer (bis 200°) erhitzt, bis keine sauren Dämpfe, die an der Luft Nebel bilden, mehr entweichen. Darauf setzt man nach einigem Abkühlen Salpetersäure zur Oxydation der phosphorigen Säure zu und verfährt weiter wie sub 7 angegeben ist. Da bei diesem Verfahren die Darstellung der Jodwasserstoffsäure die Hauptsache ist und diejenige der Phosphorsäure nur nebenbei läuft, erstere für den Pharmaceuten so gut

wie gar kein Interesse bietet, so dürfte auch diese Methode praktisch keine Anwendung finden. Die chemischen Vorgänge bei derselben sind folgende:

1. $P + J_3 = PJ_3$
Phosphortrijodid

2. $PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3$
Jodwasserstoffsäure — phosphorige Säure.

4. Phosphorsäure, welche man aus Knochenasche, die 54—55 Procent H_3PO_4 enthält, darstellt, ist zu pharmaceutischen Zwecken nicht, wohl aber zur Bereitung von Natriumphosphat verwendbar. Die Knochenasche wird zunächst mit concentrirter Schwefelsäure in Bleitrögen behandelt. Es bildet sich dabei Calciumsulfat (Gyps) und primäres Calciumphosphat:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Nachdem der Niederschlag des Calciumsulfates von der Phosphatlösung getrennt ist, wird diese mit Soda gesättigt, das ausfallende Calciumcarbonat abfiltrirt und zu der Lösung Baryumchlorid gesetzt. Dabei fällt Baryumphosphat aus, das dann schliesslich durch Schwefelsäure in Baryumsulfat und Phosphorsäure zersetzt wird. Diese Methode, welche von Neustadl angegeben wurde, ist wohl für die Fabrikation der Phosphorsäure im Grossen, aber nicht für die Darstellung im Kleinen verwendbar.

5. Diese Darstellungsweise ist dahin abgeändert, dass man Calciumphosphat mit Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit Baryumoxalat digerirt. Oder man versetzt die Lösung mit Ammoniak, trocknet die filtrirte Ammoniumphosphatlösung ein und glüht.

Es resultirt auf diese Weise Metaphosphorsäure, die vielfach als solche in den Handel kommt, oder die nach dem Lösen in Wasser durch Erhitzen in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Im Betriebe der Zuckerfabriken wird vielfach die durch Baryumoxalat von Calcium und Schwefelsäure grösstentheils befreite Säure verwendet.

6. Markoe hat folgende Bereitungsweise empfohlen, die aber grosse Vorsicht erfordert. In einen geräumigen Kolben giebt man 1 Th. Phosphor, 1 Th. Wasser und 6 Th. Salpetersäure (spez. Gew. 1,42), fügt einige Tropfen Brom oder Bromwasserstoffsäure und etwas Jod hinzu. In den Kolben steckt man einen Glastrichter, in welchen ein kleiner Trichter umgekehrt gestellt ist. Sowie die Reaktion beginnt, welche von starker Erwärmung begleitet ist, setzt man den Kolben sofort in eine grosse Schale mit Wasser. Andern Tags wird die Lösung in einer Schale erhitzt, theils um die Halogensäuren zu verjagen, theils um die phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen. Mehr als 100 gr Phosphor dürfen nicht in Arbeit genommen werden (vgl. Archiv d. Pharm. 1876, 2. Hälfte S. 164).

Die Methode stützt sich auf Bildung von Bromjod, das in Berührung mit Phosphor in Phosphorbromid (meist Pentabromid) übergeht, welches wieder durch Wasser in Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zerfällt u. s. w.

$$PBr_5 + 4H_2O = 5HBr + H_3PO_4.$$

7. Die Darstellung der Phosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mittels Salpetersäure ist die einfachste Methode, die auch in verhältnissmässig kurzer Zeit sich ausführen lässt und ferner gegenüber dem Preise der Materialien sich relativ billig stellt. Diese Darstellungsweise zerfällt, wie überhaupt alle diejenigen, welche auf Oxydation des Phosphors beruhen, in drei Abschnitte: in die Lösung des Phosphors, vollständige Oxydation desselben und Befreiung der Säure von Arsen. Bei Anwendung der offizinellen Salpetersäure (25prozentig) entsteht bei deren Einwirkung auf Phosphor keinerlei Gefahr weder für den Apparat, noch für den Arbeiter. Anders freilich verläuft die Operation, wenn man eine stärkere Säure mit einem Gehalt über 30 % (spez. Gew. 1,35—1,5) nimmt. Hierbei ist die Oxydation eine so stürmische, dass der Phosphor, an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen, sich entzündet und dann meist das Gefäss zertrümmert. Brennender Phosphor wird dabei umhergeschleudert und seine Dämpfe füllen den Arbeitsraum — eine sehr peinliche und dabei gefährliche Situation für Mobiliar und Arbeiter. Dies Risiko aber fällt weg, sobald wie angegeben, eine schwache Säure, namentlich die vom spez. Gew. 1,154 in Anwendung kommt.

Uebergiesst man mit dieser Säure Phosphor, so bemerkt man erst nach mehrstündigem Stehen eine schwache Gelbfärbung der Säure, äusserlich ist keine weitere Einwirkung sichtbar. Dagegen beim Erwärmen, nach dem Schmelzen des Phosphors, steigen Gasbläschen von letzterem aus an die Oberfläche, die, sobald sie mit atmosphärischer Luft zusammentreffen, bräunlich rothe Dämpfe bilden.

Diese Erscheinung beruht auf der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd, welches in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft in Stickstoffdioxyd, bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff theils in Salpetersäure, theils in Stickstofftrioxyd oder auch in salpetrige Säure übergeht. Der Phosphor wird zunächst zu Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und schliesslich zu Phosphorsäure oxydirt. Ein Theil des Phosphors geht bei 70° dampfförmig weg. Verdichtet man daher die Dämpfe, welche beim Erwärmen von Phosphor mit Salpetersäure entweichen, in einer gut gekühlten Vorlage, so findet sich in der letzteren ein Gemisch aus verdünnter Salpetersäure, salpetriger Säure, etwas Stickstoffdioxyd und überdestillirter Phosphor. Die so entweichenden Dämpfe sind mithin giftig, lässt man sie ungenutzt entweichen, so repräsentirt dies auch einen materiellen Verlust. Aus diesen Gründen ist die früher befolgte Methode, Phosphor in offenen Gefässen mit Salpetersäure zu oxydiren, geradezu verwerflich.

Die erwähnten Vorgänge finden ihre Erklärung in nachstehenden Gleichungen:

a) $\underset{\text{Phosphor}}{P_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Unterphosphorsäure}}{H_4P_2O_6} + \underset{\text{salpetrige Säure}}{HNO_2},$

b) $P_3 + 3\,HNO_3 + 3\,H_2O = \underset{\text{phosphorige Säure}}{3\,H_3PO_3} + 3\,NO,$

c) $3\,H_3PO_3 + 2\,HNO_3 = \underset{\text{Phosphorsäure}}{3\,H_3PO_4} + 2\,NO + H_2O,$

d) $NO + O = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO_2},$

e) $2\,NO + O_3 + H_2O = 2\,HNO_3,$

f) $2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + \underset{\text{salpetrige Säure}}{HNO_2},$

g) $4\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{N_2O_3},$

h) $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$

Hieraus ist ersichtlich, dass der Oxydationsprozess theils von der Gegenwart disponiblen Sauerstoffs, theils von der Wassermenge abhängt, die bei der Einwirkung Theil haben. Bei Anwendung sehr concentrirter Salpetersäure verläuft der chemische Process hauptsächlich in folgender Art:

$$P_3 + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,NO.$$

Wenn wir nun annehmen, dass die letzte Gleichung das Ende des Vorgangs bedeutet, so würden theoretisch zur Oxydation von 100 Th. Phosphor 333,3 Th. wasserfreie Salpetersäure $= HNO_3$ erforderlich sein:

$$P_3 : 5\,HNO_3$$
$$3 \times 31{,}5 = 94{,}5 : 5 \times 63 = 315 = 100 : x \;(x = 333{,}3),$$

oder von der officinellen 25 procentigen Säure $4 \times 333{,}3 = 1333{,}2$ Th. derselben. Allein da ein Theil der Säure durch Verdampfen verloren geht, namentlich aber gegen Ende der Operation eine starke Verdünnung der Säure eintritt, und eine sehr verdünnte Salpetersäure selbst in der Wärme sehr wenig oxydirend auf Phosphor einwirkt, so müssen auf 100 Th. Phosphor etwa 1550 bis 1630 Th. offizinelle (25 prozentige) Salpetersäure genommen werden.

Bei vorsichtiger Leitung der Operation reicht diese Menge Säure, um den Phosphor vollständig oder bis auf einen kleinen Rest zu lösen.

Ferner wähle man einen Phosphor, der frei ist von Schwefel oder nur Spuren desselben enthält, andernfalls würde man eine stark schwefelsäurehaltige Phosphorsäure erhalten, während das Arzneibuch Schwefelsäure nicht zulässt. Phosphor, der bei mittlerer Temperatur (15—20° C.) beim Zerschneiden mit einer Papierscheere brüchig, statt zähe ist, ist auch stark schwefelhaltig. Bleibt keine andere Wahl, als einen solchen Phosphor zu nehmen, so ist es zweckmässig, etwas weniger, etwa auf 100 Th. Phosphor nur 1400 Th. officineller (25 %) Salpetersäure zu nehmen, wobei ein Theil des Phosphors und fast sämmtlicher Schwefel ungelöst zurückbleibt. Sollte der Phosphor metallische Verunreinigungen (Eisen, Zinn, Kupfer) enthalten, die von den Behältern herrühren können, in denen er aufbewahrt war (in welchem Falle die Stangen einen bräunlichen oder schwarzen Ueberzug zeigen), so muss er von denselben befreit werden. Entweder geschieht dies durch Abschaben, oder durch 24 stündige Maceration mit stark verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Würde dadurch die dunkle Farbe der Phosphorstangen nicht entfernt sein, so muss man die Schale, in welcher der Phosphor mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser übergossen war, in warmes Wasser stellen, damit der Phosphor schmelze; beim Rühren mit einem Glasstabe wird die ursprünglich blassgelbe Farbe des Phosphors wieder hergestellt.

Nachdem wir diese theoretischen und praktischen Notizen vorausgeschickt haben, wollen wir zwei Darstellungsmethoden a) und b) durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure geben, die erste Methode allerdings mehr deshalb, weil sie sich bei den älteren Pharmazeuten bereits Freunde erwarb und einigen deshalb geläufiger sein dürfte.

Fig. 31.

a) 100 Th. Phosphor giebt man in eine Tubulatretorte. Damit aber die durch den Tubus geworfenen Phosphorstangen die Retorte nicht zertrümmern, ist es unbedingt erforderlich, dass die Retorte vorher mit einem Theil der Salpetersäure (im Ganzen 1600 Th.) beschickt und mit dem Halse nach oben gerichtet, auf einen Strohkranz gelegt werde, bevor man den Phosphor hineinschiebt (Figur 31). Die Retorte darf nur bis zu $^1/_3$ oder bis zur Hälfte von der Säure angefüllt sein, damit sie für eine unvorhergesehene stürmische Reaktion Raum lasse. Sie wird dann in eine Sandkapelle auf eine 1—1,5 cm starke Sandschicht gelegt und daneben zur bessern Controlle der Temperatur ein Thermometer gesteckt.

An den Retortenhals wird ein Kolben ohne Lutum gelegt und darauf mit der Heizung der Kapelle begonnen. Anfangs darf die Temperatur 65—70° nicht übersteigen, weil sonst die Oxydation des Phosphors zu stürmisch werden und die vorher bezeichneten unliebsamen, ja gefährlichen Erscheinungen eintreten würden. Die Retorte füllt sich, ebenso auch später die Vorlage, mit gelbrothen Dämpfen, die theilweise zwischen Retortenhals und Kolben sich hervordrängen und wegen ihrer Schwere zu Boden sinken. (Fig. 32.)

Bei einigermassen guter Ventilation (geöffneter Thür u. s. w.) fallen diese Dämpfe gar nicht lästig. Durch die Reaktion veranlasst ist die Wärme in der Retorte stets etwas höher als die der Kapelle, sie genügt aber für die erste Einwirkung. Es destillirt dabei eine verdünnte, salpetrigesäurehaltige Salpetersäure, ebenso etwas Phosphor über. Sind etwa 250—300 Th. übergegangen, so wird der Kolben abgenommen und das Destillat mit Hülfe eines in den Tubus der Retorte gesetzten Trichters zurückgegossen. Nun ist die Salpetersäure bereits soweit verdünnt, dass eine Steigerung der Temperatur bis ca. 90° nicht nur ungefährlich, sondern auch für den schnelleren Gang der Reaktion nothwendig ist. Wenn dann wieder $^1/_5$—$^1/_4$ übergegangen ist, wird das Destillat wieder zurückgegossen und die Wärme auf 100—105°, fast bis zum Sieden der Säure, gesteigert und später von Zeit zu Zeit das Destillat in die Retorte zurückgegeben. Schliesslich

kann das Erwärmen bis zum schwachen Sieden des Retorteninhalts gesteigert werden. Die zuletzt übergegangene Säure lässt sich entweder mit den am Boden liegenden Phosphorpartikelchen für eine spätere Darstellung verwenden, oder man benutzt die Säure zur jetzt folgenden Oxydation der phosphorigen Säure. Die Phosphorstückchen werden in das Standgefäss zurückgegeben.

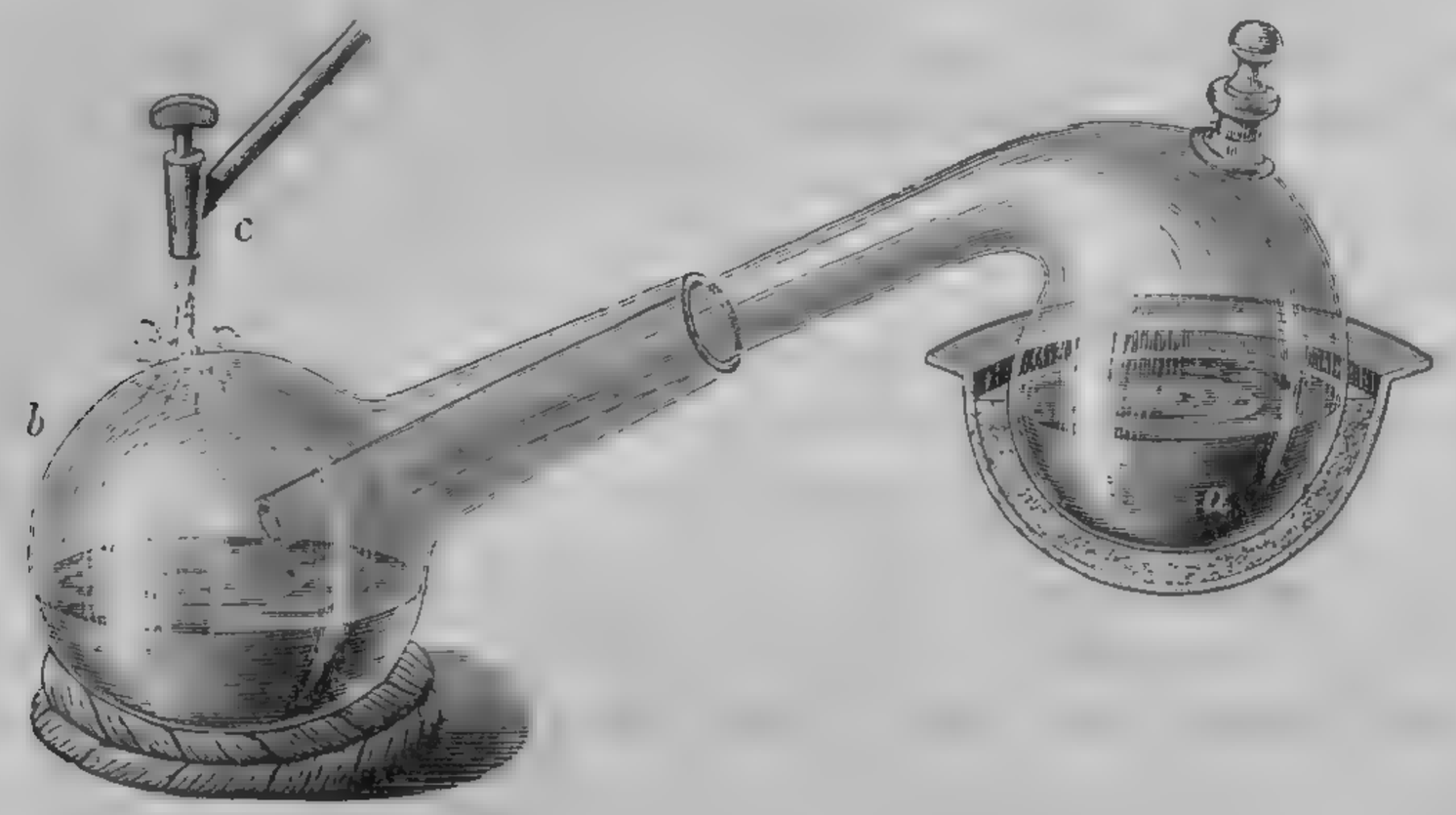


Fig. 32.

Da die Anwendung eines Wasserbades zum Erwärmen der mit Salpetersäure und Phosphor beschickten Retorte nach übereinstimmenden Erfahrungen vor dem Sandbade keine Vortheile, eher Nachtheile bietet, weil dabei die Sicherheit der Retorte mehr als in einer Kapelle gefährdet ist, ebenso eine Gefahr bei einer etwas stärkeren Heizung der Kapelle, wie die angegebene, nicht vorliegt, so können wir auch nicht die Anwendung eines Wasserbades empfehlen. Die Vorlage (Kolben) ist nur bei weiter vorgeschrittener Temperatur zu kühlen, anfangs genügt Luftkühlung.

Fig. 33. Kolben mit Rückflusskühler im Sandbade.

b) Die Methode, die Oxydation des Phosphors mittels Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen, hat Ph. Brit. in äusserst praktischer Weise dahin abgeändert, dass sie die Operation in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vornehmen lässt. Allerdings soll nach Ph. Brit. eine Salpetersäure von 1,228 spez. Gew. (36,75 % HNO_3) in Anwendung kommen, die aber, wie bemerkt, zu heftig einwirkt, so dass die Entzündung des Phosphors dabei nicht ausgeschlossen ist. Dagegen bietet die Verwendung eines Rückflusskühlers so wesentliche Ersparnisse an Material und Arbeit, dass Niemand sich veranlasst findet, die Darstellung in anderer Weise vorzunehmen, wenn er Gelegenheit fand, beide Oxydationsmethoden nebeneinander zu prüfen. Es wird bei der demnächst zu beschreibenden Methode nicht nur Salpetersäure und Phosphor gespart, sondern namentlich auch das lästige Zurückgiessen der überdestillirten Salpetersäure vermieden.

Man nimmt einen Stehkolben, giebt in denselben auf 100 Th. Phosphor nur 1450—1470 Th. officin. Salpetersäure (spez. Gew. 1,154) und verbindet den Kolben, wie vorstehende Figur zeigt, mittels eines Gummipfropfens mit einem Rückflusskühler (senkrecht aufgesetzten Liebigschen Kühlapparat). Der Gummipfropfen wird durch die Dämpfe der Salpetersäure fast garnicht angegriffen, bleibt vollständig brauchbar zu anderen Verwendungen. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, stellt man ihn in ein Sandbad mit flachem Boden, in welchem er auf einer Sandschicht von 1—1,5 cm steht, und umgiebt den Kolben bis zum Stand der Flüssigkeit mit Sand. Ein Thermometer wird hier entbehrlich durch die Beobachtung der zurücktropfenden Flüssigkeit. Zu Anfang wird auch hier nur schwach, später etwas stärker erhitzt, bis schliesslich der Kolbeninhalt

in's Sieden kommt. Bei guter Kühlung tropfen die verdichteten Dämpfe in den Kolben zurück, während Stickoxyde (NO_2 und N_2O_3) aus der Oeffnung des Rückflusskühlers bis etwa zu $^2/_3$ der Operation als rother Dampf in geringem Maasse entweichten. Die Erwärmung des Kolbens wird in der Weise geleitet, dass in der Minute etwa 30 Tropfen zurückfliessen. Da in dem Rückflusskühler ein grosser Theil des Stickoxyds durch Luft und Wasserdampf in Stickstoffverbindungen von höherem Sauerstoffgehalt übergeführt werden, so ist das Zurückfliessende nicht blos eine verdünnte Salpetersäure, sondern ein Gemisch von salpetriger Säure mit Salpetersäure (vgl. S. 130). Gleichzeitig verdichten sich auch Phosphordämpfe, die theils als gewöhnlicher, theils als amorpher Phosphor ebenfalls zurückfliessen. Anfangs ist der Kolben mit gelbrothen Dämpfen erfüllt, später verschwinden diese fast ganz.

Bei Anwendung einer 25 procentigen Salpetersäure verläuft die Oxydation des Phosphors auch hier in ruhiger und gefahrloser Weise.

Obgleich die Vortheile dieser Methode auf der Hand liegen, so sollen die nachstehenden Beläge dazu dienen, dieselben von der materiellen Seite zu erläutern.

Nach 12 stündigem Erhitzen von 100 gr Phosphor mit 1460 gr 25 prozentiger Salpetersäure wurden 990 gr Lösung erhalten, 1,75 gr Phosphor war ungelöst geblieben. 100 gr dieser Lösung wurden aus einer Retorte so lange der Destillation unterworfen, bis keine rothen Dämpfe mehr in der Retorte sichtbar waren. Es resultirten dabei 81 gr Destillat und 19 gr einer sirupdicken Phosphorsäure, die keine phosphorige Säure mehr enthielt.

Durch Titriren wurden in 81 gr Destillat 9,46 gr HNO_3 ermittelt (allerdings ist hierbei eine geringe Menge HNO_2 als HNO_3 berechnet), mithin waren 374,6 gr 25 procent. Salpetersäure unzersetzt geblieben. Wenn nun zur Oxydation von 98,25 gr Phosphor

365,0 gr HNO_3 (= 1460 gr 25 proc. Säure) genommen waren, so waren
327,5 gr HNO_3 dazu eigentlich nur erforderlich, mithin mussten

37,5 gr HNO_3 noch unzersetzt geblieben sein. Aber wie die weitere Rechnung zeigt, sind durch Rückfluss des oxydirten Stickoxyds 93,6 gr HNO_3, also 66,1 gr mehr vorhanden gewesen, wie dies der Fall wäre, wenn das Stickoxydgas ungenutzt entwich. Ausserdem betrug schliesslich die Ausbeute an reiner (arsenfreier) 25 procentiger Phosphorsäure in dem vorliegenden Falle 1239 gr. Ein solches Resultat wird bei der geschicktesten Destillation (Methode a) nicht erzielt.

Da die Lösung des Phosphors in verdünnter Salpetersäure stets neben Salpetersäure noch phosphorige Säure enthält, so handelt es sich darum, letztere höher zu oxydiren und überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen zu entfernen. Man giesst zu diesem Zweck die Lösung des Phosphors, je nachdem aus der Retorte oder dem Kolben, von dem ungelöst gebliebenen Phosphorrest ab in eine Porzellanschale mit guter Glasur, setzt diese in ein Wasserbad unter einem Abzuge oder bei geöffnetem Fenster und lässt solange Abdunsten, bis die zurückbleibende Phosphorsäure fast sirupartig ist und beim Mischen mit 2 Raumtheilen Schwefelsäure und Ueberschichten mit Ferrosulfatlösung (NB. vor Zusatz der letztern wird das Gemisch abgekühlt) keine braune Zone mehr entsteht. Nur am Ende des Verdampfens, wenn keine rothen Dämpfe mehr auftreten, befördert man die Entfernung der letzten Reste von Salpetersäure durch Rühren mit einem Glasstabe.

Mehrfach ist Abdampfen über freiem Feuer empfohlen. Allein wenn man die Zerbrechlichkeit einer Porzellanschale berücksichtigt, so wählt man lieber den zwar etwas längeren, aber sicherern Weg, um dasselbe Ziel zu erreichen. Je mehr sich nun beim Verdampfen die Säurelösung concentrirt, je kräftiger ist die Einwirkung der vorhandenen Salpetersäure auf die phosphorige Säure. Bemerkbar wird dies durch Schäumen, Blasenbildung und Entwicklung rother Dämpfe. Bei einem gewissen Concentrationsgrade färbt sich auch wohl die Flüssigkeit vorübergehend grün durch NO_2 und N_2O_3, dann aber wird sie farblos und klar. Ist eine zur Oxydation der phosphorigen Säure ungenügende Menge Salpetersäure vorhanden, dann kommt es vor, dass durch die phosphorige Säure aus der vorhandenen Arsensäure Arsen metallisch in braunschwarzen Partikelchen abgeschieden wird:

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{phosphorige Säure}}{5\,H_3PO_3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{5\,H_3PO_4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Arsen.}}{As_2}$$

Auch hierbei findet Aufschäumen statt, namentlich, sobald über freiem Feuer abgedampft wird, weshalb denn auch die Schale grösser sein muss, als beim Eindampfen im Wasserbade. Würde übrigens nach der Reduktion von met. Arsen noch eine erheb-

liche Menge phosphoriger Säure zurückbleiben, so tritt bei stärkerem Erhitzen Bildung von Phosphorwasserstoff ein, der an die Luft tretend, in Flämmchen ausbricht:

$$4\,H_3PO_3 = \underset{\text{Phosphor-wasserstoff.}}{H_3P} + 3\,H_3PO_4$$

Um zu ermitteln, ob in der Lösung noch phosphorige Säure vorhanden ist, giebt man zu einer kleinen Probe, die mit Wasser verdünnt war, entweder einige Tropfen Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung und erwärmt. Im ersten Falle erscheint Braunfärbung und ein Absatz von fein vertheiltem met. Silber, in zweiter Abscheidung von weissem Quecksilberchlorür.

Hat man beim vorgeschrittenen Abdampfen der Lösung das Vorhandensein von phosphoriger Säure beobachtet, ohne dass sich weiter dabei rothe Dämpfe zeigen, so ist dies ein Beweis, dass Salpetersäure fehlt, die dann nach und nach in kleinen Mengen so lange zuzusetzen ist, bis alle phosphorige Säure oxydirt ist und die Reagentien wirkungslos sind. Dieser Fall kann aber eigentlich nur eintreten, wenn man den Phosphor in einer Retorte mit Vorlage (Methode a) oxydirte, wobei eine grössere Menge Salpetersäure verloren ging, während, wenn nach Methode b die vorgeschriebene Menge Salpetersäure genommen und für reichliche Kühlung gesorgt war, Salpetersäure mehr als ausreichend in der Lösung vorhanden ist, um phosphorige Säure vollständig in Phosphorsäure überzuführen.

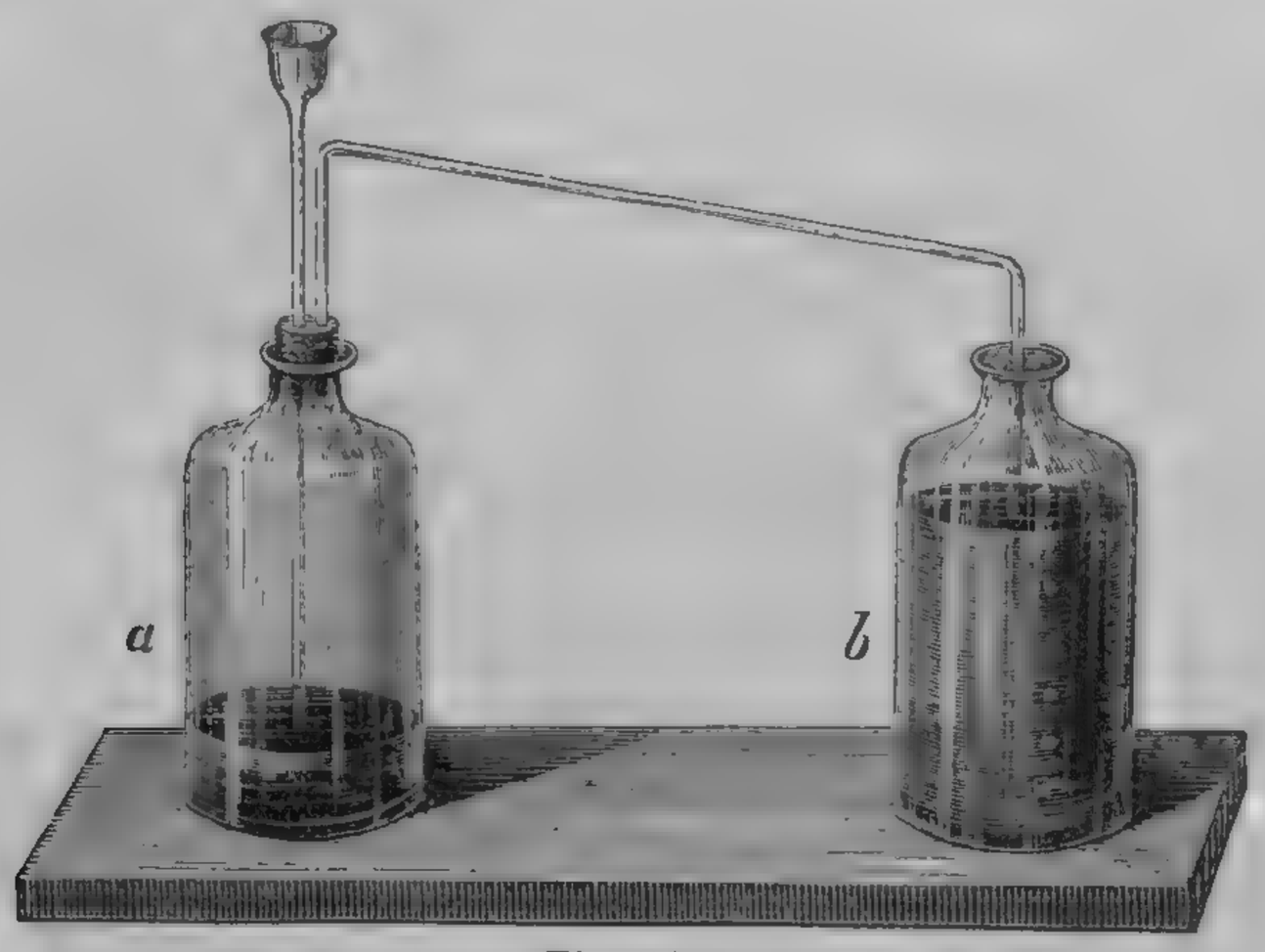


Fig. 34.

Da fast jeder im Handel vorkommende Phosphor arsenhaltig ist, so handelt es sich nunmehr darum, die Phosphorsäure vom Arsen, das sich als Arsensäure vorfindet, zu befreien. Man giebt den sirupartigen Abdampfrückstand in eine Flasche, spült die Schale mit warmem Wasser nach und verdünnt die Flüssigkeit bis auf etwa das vierfache Gewicht der ursprünglichen Säure.

In die noch warme Säure wird jetzt Schwefelwasserstoff in einem langsamen Strom bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Man nimmt auf 100 Th. gelösten Phosphor etwa 20—30 Th. Schwefeleisen, schüttet die haselnussgrossen Stücke desselben in die Flasche *a*, bedeckt sie mit Wasser, lässt 24 Stunden ruhig stehen und setzt dann nach und nach 100—150 Th. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu. Giesst man verdünnte Schwefelsäure sogleich auf Schwefeleisen, so tritt Anfangs die Gasentwicklung sehr langsam ein, dann aber, wenn durch Ungeduld des Arbeiters eine grosse Menge Säure nachgegossen wird, wird sie zu stürmisch. Ferner ist es vortheilhaft, die Vorlage *b* in warmes Wasser von 70—80° zu stellen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung des Schwefelarsens eine sehr träge ist. Leitet man nämlich das Gas in die kalte Säure, dann muss die Vorlage mit einem Kork verschlossen 24—48 Stunden beiseite gestellt werden, ehe man sicher ist, dass alles Arsen als gelbes Schwefelarsen gefallen sei; sollte nach dieser Zeit der Geruch nach Schwefelwasserstoff etwa verschwunden sein, so muss nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und mit dem Filtriren wieder zwei Tage gewartet werden. Bei der Zersetzung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff bildet sich nicht Arsenpentasulfid sondern Arsentrisulfid.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{5\,H_2S} = \underset{\text{Arsen-trisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel.}}{S_2}$$

Die filtrirte Flüssigkeit wird entweder in einen Stehkolben gegossen und dieser in ein Sandbad gestellt, oder man bringt sie in eine Porzellanschale und erwärmt im Wasserbade, in beiden Fällen so lange, bis weder durch den Geruch, noch durch feuchtes Bleipapier Schwefelwasserstoff wahrgenommen wird. Nach dem Erkalten wird der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die Säure auf das spez. Gewicht von 1,154 gestellt.

Wäre die Behandlung mit Schwefelwasserstoff erfolglos gewesen, so darf sie bei einer neuen Darstellung der Phosphorsäure aus demselben Phosphorvorrathe doch nicht unterbleiben, weil es nicht ungewöhnlich ist, dass die eine Phosphorstange arsenfrei, die andere arsenhaltig ist. Ebenso muss man sich vor der Berichtigung des spez. Gewichts durch Zinnchlorürlösung überzeugen, ob alles Arsen entfernt worden sei.

Da bei der Stellung zum spez. Gewicht die Zugabe von Wasser lediglich nach Schätzung eine unsichere ist, so thut man gut, die zuzusetzende Wassermenge vorher zu berechnen. Zu diesem Zweck wird das spezifische und das absolute Gewicht der Säure festgestellt. Gesetzt, es betrüge das erstere 1,182 (= 29 % H_3PO_4) und das letztere 950 gr, so wäre das Gesammtgewicht auf 1102 gr zu bringen (25 : 29 = 950 : 1102), also der Säure noch 152 gr Wasser zuzusetzen, damit sie 25prozentig werde.

Volumgewicht der Phosphorsäure

bei 15° und Gehalt derselben an H_3PO_4, sowie an P_2O_5. (Schiff.)

Vol.-Gew.	Proc. H_3PO_4	Proc. P_2O_5	Vol.-Gew.	Proc. H_3PO_4	Proc. P_2O_5	Vol.-Gew.	Proc. H_3PO_4	Proc. P_2O_5
1,0054	1	726	1,1262	21	15,246	1,2731	41	29,766
1,0109	2	1,452	1,1329	22	15,972	1,2812	42	30,492
1,0164	3	2,178	1,1397	23	16,698	1,2894	43	31,218
1,0220	4	2,904	1,1465	24	17,424	1,2976	44	31,944
1,0276	5	3,630	1,1534	25	18,150	1,3059	45	32,670
1,0333	6	4,356	1,1604	26	18,876	1,3143	46	33,496
1,0390	7	5,082	1,1674	27	19,602	1,3227	47	34,222
1,0449	8	5,808	1,1745	28	20,328	1,3313	48	34,948
1,0508	9	6,534	1,1817	29	21,054	1,3399	49	35,674
1,0567	10	7,260	1,1889	30	21,780	1,3486	50	36,400
1,0627	11	7,986	1,1962	31	22,506	1,3573	51	37,126
1,0688	12	8,712	1,2036	32	23,232	1,3661	52	37,852
1,0749	13	9,438	1,2111	33	23,958	1,3750	53	38,578
1,0811	14	10,164	1,2186	34	24,684	1,3840	54	39,304
1,0874	15	10,890	1,2262	35	25,410	1,3931	55	40,030
1,0937	16	11,616	1,2338	36	26,136	1,4022	56	40,756
1,1001	17	12,342	1,2415	37	26,862	1,4114	57	41,482
1,1065	18	13,068	1,2493	38	27,588	1,4207	58	42,208
1,1130	19	13,794	1,2572	39	28,314	1,4301	59	42,934
1,1196	20	14,520	1,2651	40	29,040	1,4395	60	43,660

Reinigung gefärbter Phosphorsäure. Bei sorgloser Darstellung der Säure oder in Folge eines Zufalls kann es vorkommen, dass Phosphorsäure gefärbt erscheint. Ist das Färbende organischer Natur, so dampft man die Säure über freiem Feuer zur Sirupsdicke ein, setzt etwas Salpetersäure zu und verjagt diese durch weiteres Erhitzen. Rührt die Färbung von Eisen her, dann ist die Fortschaffung schwierig. Bis auf kleine Mengen befreit man nach Hager die Säure von Eisen nach Verdünnen mit Wasser durch Digestion mit Thierkohle, die mit Salzsäure behandelt worden war. Die Thierkohle muss unmittelbar vor der Verwendung ausgeglüht werden.

Eigenschaften und Erkennung. Die officinelle Phosphorsäure stellt eine farb- und geruchlose, klare Flüssigkeit dar von rein saurem Geschmack, wirkt auf die Haut gebracht nicht ätzend, besteht aus 25 % Orthophosphorsäure und 75 % Wasser und verflüchtigt sich erst vollständig bei starker Rothglut. Spez. Gew. 1,154 [1]). Dampft man Phosphorsäure bis zum spez. Gew. von 1,75 ein und stellt sie vor Feuchtigkeit geschützt an einen kühlen Ort, so krystallisirt die Säure in farblosen Prismen des rhombischen Systems. Die Krystalle schmelzen

[1]) Nach Watts (Ph. austr. VII S. 329) enthält eine solche Säure 25,7 % H_3PO_4.

bei 38,6°, lösen sich leicht in Alkohol und zerfliessen rasch an feuchter Luft. Neutralisirt man die Säure mit Natriumcarbonat oder einem anderen Alkali, auch mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung ein gelber, in Ammoniak und in Salpetersäure löslicher Niederschlag (Unterschied von Jodiden) von Silberphosphat = $Ag_3 PO_4$. Aus ammoniakalischen Lösungen der Phosphate oder mit Ammoniak übersättigter Phosphorsäure fällt Magnesiamixtur[1]) einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat = $NH_4 MgPO_4$, der beim Glühen Wasser und Ammoniak abgiebt und nichtflüchtiges Magnesiumpyrophosphat = $Mg_2 P_2 O_7$ hinterlässt (quantitative Bestimmungsmethode). Uranylacetat erzeugt in neutralen oder essigsauren Lösungen der Phosphate einen grünlichen Niederschlag von Uranylphosphat = $(Ur O_2) HPO_4 + 3 H_2 O$. Spuren von Phosphorsäure oder von Phosphaten geben in stark salpetersauren Lösungen mit überschüssiger Ammoniummolybdatlösung erwärmt einen eigelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat = $3 (NH_4)_2 O + P_2 O_5 + 22 Mo O_3 + 12 H_2 O$, welches unlöslich ist in verdünnten Säuren, leicht löslich in Ammoniak.

Chemie. Von Oxyden des Phosphors sind zwei, von Säuren sechs bekannt. Die beiden Oxyde entsprechen der phosphorigen und der Phosphorsäure.

$P_2 O_3$ = Phosphortrioxyd
$P_2 O_5$ = Phosphorpentoxyd

$H_3 PO_2$ = Unterphosphorige Säure,
$H_4 P_2 O_6$ = Unterphosphorsäure,
$H_3 PO_3$ = Phosphorige Säure,
$H_3 PO_4$ = Phosphorsäure,
$H_4 P_2 O_7$ = Pyrophosphorsäure,
HPO_3 = Metaphosphorsäure.

Unterphosphorige Säure, $O=P\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix}$, ist einbasisch. Man erhält sie durch Lösen von Phosphor in kochendem Barytwasser und Zersetzen des Baryumsalzes mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure. Das Filtrat enthält unterphosphorige Säure, die man beim Abdampfen in einer Platinschale, Anfangs bei 105°, dann bei 135—138°, als syrupartigen Rückstand erhält, der in geschlossenem Gefäss zu grossen, weissen Krystallen erstarrt. Unterphosphorige Säure schmilzt bei 17,5°, zerfällt beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, oxydirt sich an der Luft zu phosphoriger Säure und scheidet aus Metallsalzlösungen (Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen) die betreffenden Metalle ab; ihre Salze, Hypophosphite genannt, sind sämmtlich in Wasser löslich, nehmen leicht Sauerstoff auf und zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Unterphosphorsäure, $O\begin{matrix}P(OH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$, ist vierbasich, entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft (vgl. Darstellung der Phosphorsäure ad 2), beim Kochen von Phosphor mit Kupfernitratlösung, bei der Oxydation von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure u. s. w. Sie stellt eine syrupartige, stark saure, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, die sich mit 1 Mol. Wasser zu einem krystallisirbaren Hydrate vereinigt. Beim Erhitzen zerfällt die Säure ebenfalls und zwar in phosphorige Säure und Phosphorsäure. Silbernitrat erzeugt in den Salzlösungen der Unterphosphorsäure einen weissen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag, die Salze der Säure zerlegen sich beim trocknen Erhitzen in Phosphat, Phosphormetall, Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff. (Salzer.)

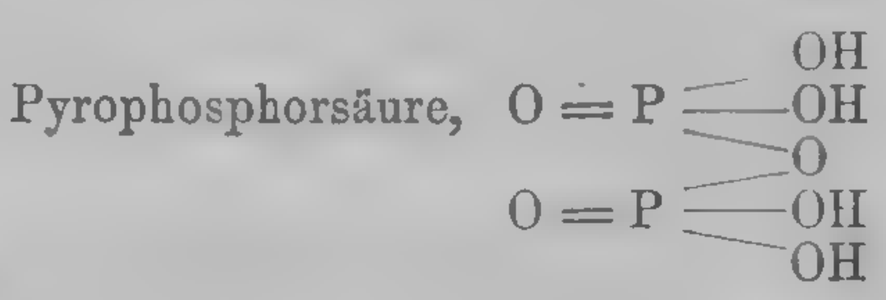
Phosphorige Säure, $O=P\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}$, ist zweibasisch, weil sie 2 OH-Gruppen enthält. Sie bildet sich ebenfalls durch langsame Oxydation des Phosphors entweder durch den Sauerstoff der Luft oder verdünnte Salpetersäure; ebenso entsteht sie durch Auflösen von Phosphortrioxyd in Wasser ($P_2 O_3 + 3 H_2 O = 2 H_3 PO_3$), oder sobald Phosphortrichlorid mit Wasser und Wasser abgebenden Substanzen zusammengebracht wird ($P Cl_3 + 3 H_2 O = 3 HCl + H_3 PO_3$). Ihre Darstellung geschieht zweckmässig

[1]) Magnesiamixtur ist eine Auflösung von 11 Th. kryst. Magnesiumchlorid und 14 Th. Ammoniumchlorid in 130 Th. Wasser und 70 Th. Ammoniakflüssigkeit.

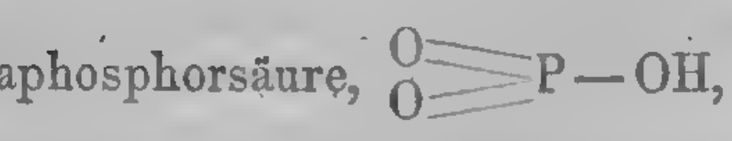
durch Ueberleiten von Chlor über geschmolzenen, mit Wasser bedeckten Phosphor bis zur Lösung des letzteren. Durch Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes bis auf 180° erhält man die phosphorige Säure als dickflüssige Masse, die allmählich krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 74° und zersetzen sich in höherer Temperatur (über 180°) in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure (s. o. Darstellung der Phosphorsäure). An der Luft oder durch Oxydationsmittel geht die phosphorige Säure in Phosphorsäure über, scheidet aus den Lösungen der Edelmetalle die betr. Metalle, aus Quecksilberchloridlösung Calomel ab.

Die phosphorige Säure ist giftig, ihre Salze, Phosphite genannt, zerlegen sich beim Erhitzen, löslich in Wasser sind die Alkaliphosphite.

Die Phosphorsäuren als solche zerfallen in die eigentliche oder



und



von denen die erstere drei-, die zweite vier- und die dritte einbasisch ist. Alle drei bilden sich nacheinander beim Zusammenbringen von Phosphorpentoxyd mit Wasser:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3,$$
$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Ebenso entstehen in umgekehrter Art beim Erhitzen der Orthophosphorsäure durch Wasserverlust Pyro- und Metaphosphorsäure. In der Natur kommt nur Orthophosphorsäure (resp. deren Salze) vor, deren Darstellung und Eigenschaften bereits ausführlich abgehandelt wurden. Die Salze der Orthophosphorsäure heissen Phosphate, von denen die der Alkalien mit Ausnahme von Lithiumphosphat leicht löslich sind. Die primären (einbasischen) Salze der Orthophosphorsäure geben beim Glühen metaphosphorsaure Salze, während die secundären (zweibasischen) Salze pyrophosphorsaure Salze hinterlassen, die tertiären (dreibasischen) Salze werden dabei nicht verändert. Auch klassifizirt man nach der Basicität die Phosphate in Mono-, Di- und Triphosphate. Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure heissen entsprechend Pyro- und Metaphosphate.

Pyrophosphorsäure, *Acidum pyrophosphoricum*, erhält man durch längeres Erhitzen von gewöhnlicher (Ortho-) Phosphorsäure im Platintiegel (Porzellanglasur wird angegriffen) auf 200—300°, bis eine herausgenommene Probe nach Neutralisiren mit Ammoniak keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag giebt. Auch durch Zersetzen von pyrophosphorsaurem Blei mittels Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung der Säure, die aber durch Wasseraufnahme bald in Orthophosphorsäure übergeht. Weisse, krystallinische Masse, leicht in Wasser löslich, giebt beim Erhitzen Wasser ab und verwandelt sich dabei in Metaphosphorsäure. Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen der Pyrophosphate weisses, in Ammoniak und Salpetersäure lösliches Silberpyrophosphat = $Ag_4P_2O_7$. Ammoniummolybdat und Magnesiamixtur bringen keine Niederschläge in Pyrophosphaten hervor, Eiweiss wird von Pyrophosphorsäure nicht koagulirt.

Metaphosphorsäure, *Acidum phosphoricum glaciale*, erhält man durch Erhitzen von Phosphorsäure bis zur Rothglut, worauf die flüssige Masse dann gewöhnlich in Formen gegossen wird. Diese glasige oder eisartige Phosphorsäure ist durchsichtig, zerfliesst an der Luft und verwandelt sich in wässriger Lösung nach und nach, schneller beim Erhitzen, unter Aufnahme von Wasser in Pyro-, dann in gewöhnliche Phosphorsäure. Silbernitrat fällt die neutrale Lösung der Metaphosphorsäure wie die Pyrophosphorsäure weiss ($AgPO_3$), erstere unterscheidet sich aber von der letzteren dadurch, dass sie Eiweisslösung koagulirt. In dem Verhalten gegen Ammonmolybdat und Magnesiamixtur sind sich beide gleich, ein etwa entstehender Niederschlag rührt von der Bildung kleiner Mengen Orthophosphorsäure her. Acidum phosphoricum glaciale s. siccum des Handels ist meist durch Calcium und Magnesium auch Natrium verunreinigt, weil das Präparat vielfach aus Knochenphosphorsäure dargestellt wird. Meta-

phosphorsäure muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Vergl. Fresenius Zeitschr. anal. Ch. 1888 S. 24.

Ein pulverförmiges Gemisch aus 6 Th. glasiger Phosphorsäure und 6,5 Th. Aetzkalk wird als Zahnkitt gebraucht und ist unter dem Namen *Dental Succedaneum* bekannt. Die Mischung wird in Mengen von 3—4 gr in einzelne, gut verschlossene Gläser abgefüllt. Man bringt das Pulver in den hohlen Zahn, drückt es bis zum Rande der Höhlung fest ein und glättet die Oberfläche unter Befeuchten. Nach kurzer Zeit erfolgt Erhärten der Masse, die dabei eine dem gesunden Zahn ähnliche Färbung annimmt.

Prüfung. Diese erstreckt sich nach Vorschrift des Arzneibuches theils auf die Identität der Phosphorsäure, theils auf Verunreinigungen. Letztere können nach den Forderungen des Arzneibuches sein: Alkali-, Ammon- und Erdsalze, Metalle, namentlich Blei, Aluminium, Kupfer, Eisen, Arsen, Halogensäuren, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kieselsäure. Die Verunreinigungen rühren theils von der Beschaffenheit der zur Darstellung der Säure verwendeten Materialien und Gefässe her, theils können sie zufällig oder durch Unachtsamkeit hineingelangen, viele derselben allerdings nur durch Sorglosigkeit bei der Bereitung.

1. Die angegebenen Identitätsreaktionen sind in gewisser Art auch Prüfungen auf die Reinheit des Präparats. Wird nämlich die Säure mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion gesättigt, so tritt, falls Calcium in grösserer Menge vorhanden ist, wie z. B. in der Knochenphosphorsäure, ein weisser Niederschlag von Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, ein. Der in der mit Natriumcarbonat neutralisirten Lösung (die jedoch Natriumcarbonat im Ueberschuss nicht enthalten darf) durch Silbernitrat erzeugte hellgelbe Niederschlag, Ag_3PO_4, ist sowohl in Ammoniak als auch in überschüssig zugesetzter Salpetersäure löslich. Geschähe das erstere nicht, so wäre dies ein Zeichen, dass Jodide (Jodwasserstoffsäure) vorhanden wären, während die Unlöslichkeit des Niederschlags in Salpetersäure Chlor- oder Brom- oder Jodwasserstoff anzeigt.

2. Haloidsäuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff) und phosphorige Säure. Zur Prüfung dient Silbernitrat. Etwa 3—4 ccm der zu untersuchenden Säure werden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit 4—5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Entsteht hierdurch sofort eine weisse Trübung oder Fällung, so rührt diese meistentheils von einem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure her, namentlich dann, sobald Trübung oder Niederschlag durch überschüssig zugesetztes Ammoniak sofort verschwinden, wenn man umschüttelt. Sollte dies nicht der Fall sein und die Flüssigkeit nach den ersten Schlägen des Schüttelns noch trübe erscheinen, so liesse dies auf Gegenwart von Bromwasserstoff schliessen. Im letzteren Falle würde dann aber die Trübung beim Erwärmen der Flüssigkeit verschwinden. Wird dagegen auch hierdurch eine klare Lösung nicht erzielt, bleibt vielmehr ein gelblich gefärbter Rückstand, so könnte dieser nur einer durch Jodwasserstoffsäure verunreinigten Phosphorsäure entstammen. Brom- und Jodwasserstoffgehalt rühren von einer mangelhaften Bereitungsweise nach Methode 6 (S. 129) her, während Chlorwasserstoffsäure mit der Salpetersäure oder auch auf andere Weise in das Präparat gekommen sein kann. Blieb anderseits die zu untersuchende Säure unmittelbar nach dem Zusatz von Silbernitrat klar, bräunt sie sich aber beim Stehen, so wird das Gemisch bis zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von phosphoriger Säure tritt zunächst eine tiefere Bräunung der Flüssigkeit ein, später erscheint ein braunschwarzer Niederschlag von fein vertheiltem metallischem Silber. Um sicher zu sein, dass die Reduktion des Silbersalzes lediglich durch Gegenwart von phosphoriger Säure, nicht etwa durch andre, namentlich organische Substanzen herbeigeführt sei, versetzt man die vorher angegebene Menge Phosphorsäure nach deren Verdünnung mit 4—5 Tropfen Quecksilberchloridlösung und erwärmt ebenfalls. Erscheint hierbei ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, so ist dies eine Bestätigung dafür, dass die Säure phosphorige Säure enthält.

$$H_3PO_3 + AgNO_3 = Ag + H_3PO_4 + NO_2 \text{ und}$$
$$H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 2HCl.$$

Bei grösseren Mengen phosphoriger Säure treten die beschriebenen Erscheinungen bereits mehr oder minder rasch schon in der Kälte ein. Da aber eine Phosphorsäure, welche phosphorige Säure überhaupt enthält, zu verwerfen ist, so darf das Erwärmen bei dieser Prüfung nicht unterbleiben.

3. Kupfer, Blei (überhaupt Metalle, welche aus saurer Lösung durch H_2S gefällt werden), Jodsäure, schweflige Säure sollen oder können durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck giebt man zu 3—4 ccm der zu untersuchenden Säure das drei bis vierfache Volumen Schwefelwasserstoffwasser. Entsteht dadurch alsbald eine Braunfärbung oder ein dunkel gefärbter Niederschlag, so kann derselbe von Blei, Kupfer herrühren. Sollte diese Erscheinung eintreten, dann übersättigt man eine neue Menge Phosphorsäure entweder mit Ammoniak, wodurch Blaufärbung eintritt sobald Kupfer vorhanden ist; oder aber empfindlicher noch als dies ist Kaliumferrocyanid, von dem einige Tropfen zu der mit etwa 3 Th. Wasser verdünnten Säure eine mehr oder weniger intensive braunrothe Farbe bei Gegenwart von Kupfer hervorrufen. Im Falle aber die Kupferreaktionen negativ ausgefallen sein sollten, wird die mit der dreifachen Menge Weingeist verdünnte Phosphorsäure mit 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Eine weisse Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag (Bleisulfat) beweist die Anwesenheit von Blei. Uebrigens tritt beim Mischen der Säure wie jeder wässrigen Flüssigkeit mit Weingeist eine vorübergehende Trübung durch die aus dem Alkohol entweichenden Luftbläschen ein, eine Erscheinung, die rasch ihr Ende erreicht und daher nicht als Reaktion in dem angegebenen Sinne gedeutet werden darf. Da fast jede Phosphorsäure kleine Mengen Eisen, aus dem Phosphor stammend, enthält, so wird Kaliumferrocyanid auch in den meisten Fällen eine schwache Blaufärbung erzeugen. Tritt diese Erscheinung nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit (etwa nach 2—5 Minuten), so kann die Säure unbedenklich zum pharmazeutischen Gebrauch passiren. Andernfalls wäre sie wohl zu beanstanden. — Sollte durch Kaliumferrocyanid neben der Blaufärbung oder gar ohne diese ein weisser Niederschlag erzeugt werden, dann würde dies auf Zinkgehalt hindeuten, der die Säure unbedingt unbrauchbar machte. Um Zink noch näher zu kennzeichnen, übersättigt man die Säure mit Kalilauge, erwärmt etwas und filtrirt von dem etwa entstandenen Niederschlage ab. Ist Zink zugegen, dann wird das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser weisses Schwefelzink ausfallen lassen.

War bei der Prüfung durch Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung oder ein dunkel gefärbter Niederschlag, sondern eine milchig weisse Trübung sofort entstanden, so kann dies auf zweierlei Ursachen beruhen. Es ist entweder schweflige Säure (Schwefeldioxyd) oder Jodsäure vorhanden; beide allerdings fehlen, sobald die Phosphorsäure phosphorige Säure enthält, können aber, trotzdem die letztere entfernt wurde, in der Phosphorsäure, wie die Erfahrung lehrt, enthalten sein. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff wird unter Bildung von Pentathionsäure ($H_2S_5O_6$) oder (nach Spring) von Tetrathionsäure ($H_2S_4O_6$) Schwefel in fein vertheiltem Zustande abgeschieden, welcher die weisse Trübung bewirkt.

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 4\,H_2O + S_5 \text{ oder}$$
$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_4O_6 + 4\,H_2O + S_6.$$

Jodsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Jod zersetzt. Dadurch wird die Flüssigkeit gelblich, bei grössern Mengen durch Jod braun gefärbt, auf Zusatz von Baryumnitrat entsteht dann Trübung oder ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat. Auch hier würde das nachgewiesene Jod auf eine fehlerhafte Darstellungsweise nach Markoe schliessen lassen. Giebt man zu der gelblich bis braun gefärbten Flüssigkeit eine grössere Menge Schwefelwasserstoffwasser, so tritt unter Abscheidung von Schwefel und gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure Entfärbung ein.

Die ad 3 angeführten Erscheinungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser hervorgebracht werden, treten unmittelbar auf Zusatz des Reagens ein.

Wird durch Schwefelwasserstoffwasser sofort ein gelber Niederschlag erzeugt, so kann derselbe von Cadmium herrühren, nicht aber von Arsen.

4. Schwefelsäure ist selbst in geringer Menge nicht gestattet. Zur Prüfung auf Schwefelsäure werden zu 10 ccm der mit drei Theilen Wasser verdünnten Phosphorsäure etwa 3—4 Tropfen Baryumnitrat gegeben. Bleibt die Säure 5—10 Minuten nach dem Umschütteln klar, so ist sie brauchbar, nicht brauchbar, wenn Trübung oder gar ein weisser Niederschlag sofort nach Zugabe des Reagens erschiene. Die Schwefelsäure kann im Phosphor als Schwefel enthalten gewesen sein, sich aber auch aus dem verwendeten Schwefelwasserstoff gebildet haben.

5. Calcium. Der wie vorher verdünnten, dann aber mit Ammoniak übersättigten Säure werden auf etwa 10 ccm einige Tropfen Ammoniumoxalat zugegesetzt, einmal umgeschüttelt und beobachtet, ob eine Trübung durch Calciumoxalat erschienen. Wäre dies der Fall, dann ist das Präparat zu beanstanden, indem dasselbe Knochenphosphorsäure enthält. Eine nach dem Erhitzen des Gemisches entstehende Trübung deutet auf Magnesiumgehalt.

Trat bereits nach Uebersättigen mit Ammoniak ein flockiger Niederschlag oder weissliche Trübung ein, so rührt dies von Thonerde her.

6. Kieselsäure und Alkalien, ebenso Aluminiumsalz in grösseren Mengen enthält die Säure, sobald sie nicht die Weingeistprobe aushalten sollte. Diese Probe besteht in der Mischung von 1 Rmth. Phosphorsäure mit 4 Rmth. Weingeist. Wie bei Prüf. 3 angegeben, entweicht hierbei zuerst Luft in kleinen Bläschen, welche die Flüssigkeit vorübergehend trüben. Ist letzteres nicht der Fall, ist die Trübung bleibend, so sind die vorher angegebenen Verunreinigungen vorhanden und zwar in mehr als Spuren. Diese Probe lässt sich verschärfen, wenn dem Gemisch 2 Rmth. Aether zugemischt werden. Reine Phosphorsäure bleibt auch dann klar, während geringe Mengen Kieselsäure, Alkali- und Aluminiumphosphat sich abscheiden, die Mischung dabei trüben und dann einen Bodensatz bilden. Bis 5% Ammonphosphat sind auf diese Weise nachweisbar.

7. Salpetersäure und salpetrige Säure. Die von der Ph. vorgeschriebene Prüfung beruht darauf, dass die freien oder freigemachten beiden Säuren einen Theil des Ferrosulfats oxydiren und zwar bei Gegenwart von Schwefelsäure in Ferrisulfat überführen und hierbei zu Stickoxyd reducirt werden, welches mit noch unzersetztem Ferrosulfat eine braungefärbte Verbindung bildet:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO},$$

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + \underset{\substack{\text{salpetrige}\\ \text{Säure.}}}{2\,HNO_2} = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Ausgeführt wird die Prüfung in folgender Weise. Man bringt in einen Reagircylinder etwa 2 ccm der zu untersuchenden Phosphorsäure, lässt dazu langsam etwa das doppelte Volumen conc. Schwefelsäure fliessen, schüttelt vorsichtig bis zur vollkommenen Mischung und kühlt die warme Flüssigkeit bis auf Handwärme ab. Darauf giebt man aus einem Tropfglase unter Neigen des Reagircylinders etwa 1 ccm Ferrosulfatlösung mit der Vorsicht zu, dass die letztere Lösung auf dem Säuregemisch schwimmend bleibt. Es wird dies leicht auf die Weise erreicht, dass man die Spitze des Tropfgläschens an die Wandung des Cylinders legt, so dass die Ferrosulfatlösung an derselben hinabfliessen muss. Nach dem Ueberschichten beobachtet man während der nächsten Stunde, ob an der Berührungsstelle zwischen Säuregemisch und Ferrosulfatlösung eine braun gefärbte Schicht, sog. Zone, sich gebildet hat, welche die Anwesenheit der beiden Säuren darthun würde.

Salpetrige Säure würde mit Jodzinkstärkelösung Blaufärbung geben, sobald etwa 10 Tropfen der letzteren Lösung auf Phosphorsäure geschichtet oder damit gemischt würden.

8. Arsen muss sich zwar bei der Prüfung 3 durch Schwefelwasserstoffwasser erkennbar machen, allein da die Bildung des Schwefelarsens aus Arsensäure längere Zeit erfordert, anderseits die Reaktion durch gleichzeitig abgeschiedenen Schwefel verdeckt wird, so lässt das Arzneibuch auf Arsen in einer besonderen Operation durch Zinnchlorür prüfen. Man mischt im Reagensglase 1 ccm der zu untersuchenden Säure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und beobachtet, ob sich im Laufe der nächsten Stunde eine Braunfärbung durch kleine Mengen fein vertheilten Arsens oder eine Trübung, die bei grösseren Mengen Arsen eintritt, zeigt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$As_2 O_5 + 5 Sn Cl_2 + 10 HCl = 5 Sn Cl_4 + 5 H_2 O + As_2.$$

Bleibt das Gemisch farblos auch nach Verlauf von einer Stunde, so enthält die Phosphorsäure, wenn überhaupt Arsen, so doch weniger als $^1/_{100}$ mg in 1 ccm. (Flückiger, Apotheker Zeit. 1889 S. 726.)

9. Ammoniumphosphat ist mehrfach in käuflicher Phosphorsäure beobachtet worden, worauf zu prüfen sich empfiehlt, weil eine derartige Verunreinigung das spez. Gewicht wesentlich beeinflusst. 5 ccm Kalilauge werden zu 2 ccm Phosphorsäure gemischt, das Gemisch wird erwärmt und demselben ein mit verdünnter Salzsäure befeuchteter Glasstab genähert. Es dürfen dabei nur ganz geringe Nebel von Salmiak bemerkbar werden (Spuren sind zuzulassen).

10. Organische Stoffe sind in der Säure vorhanden, sobald etwa 2 ccm der Säure, mit 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung roth gefärbt, nach dem Kochen die rothe Farbe verlieren. Trat Entfärbung bereits vor dem Kochen ein, so rührt dies von Verunreinigung durch Schwefeldioxyd oder phosphorige oder salpetrige Säure her.

11. Prüfung auf Säuregehalt geschieht nur durch die Ermittlung des spez. Gewichts. Maassanalytisch alkalimetrische Bestimmungsmethoden sind zahlreich vorgeschlagen, aber bei der Schwierigkeit, einen geeigneten Indikator zu finden, verlassen worden. Brauchbar ist bis dahin zum Titriren der Phosphorsäure nur Uranacetat, mit dessen Hülfe es bei einiger Uebung gelingt, den Säuregehalt bis auf 0,1—0,2 % sicher zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wägt man genau 0,5—0,8 gr der zu untersuchenden Säure in ein Becherglas, setzt 10—12 ccm Ammoniakflüssigkeit und darauf verdünnte Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Zu dem erwärmten Gemisch lässt man aus einer Ausgussbürette solange unter Umrühren mit einem Glasstabe Uranacetatlösung von einem bestimmten Gehalt zufliessen, bis ein mit Hülfe des Glasstabes herausgenommener Tropfen in einer frischbereiteten Ferrocyankaliumlösung (1 : 50) eine deutliche rothbraune Färbung hervorruft. Die Ferrocyankaliumlösung wird mittels eines Glasstabes auf einen flachen Porzellanteller getupft, daneben dann die herausgenommene Probe. Beide Tropfen lässt man durch Neigen des Tellers zusammenfliessen und beobachtet die Färbung an der Grenze der beiden Flüssigkeiten.

Die nacheinander verlaufenden Erscheinungen beruhen darauf, dass zunächst gelbes, in Essigsäure unlösliches, aber in Mineralsäuren lösliches Uranylammoniumphosphat $= Ur O_2 . NH_4 . PO_4$ entsteht und dann erst, nachdem sämmtliche Phosphorsäure gebunden ist, sich Ferrocyanuran $= Ur Fe Cy_6 + aq.$ bildet, welches durch die angegebene Färbung erkennbar wird. Die Uranacetatlösung (etwa 35 gr zum Liter) muss vorher gegen Natriumammoniumphosphat $= NaH . NH_4 . PO_4 + 4 H_2 O$ (14,72 gr des Salzes zum Liter) entweder frisch eingestellt oder controlirt werden. Man stellt die Uranlösung so, dass 1 ccm derselben $0{,}005 P_2 O_5 = 0{,}0069 H_3 PO_4$ entspricht. Ist die Phosphorsäure 25 procentig, so werden zu 0,8 gr etwa 29 ccm Uranlösung gebraucht. Die Bestimmungen müssen durch mehrere gleichlautende Resultate bestätigt werden.

Aufbewahrung. Phosphorsäure wird weder durch Licht noch Luft verändert, gehört zu den milde wirkenden Arzneistoffen, bedarf daher keiner be-

sonderen Regeln bei ihrer Aufstellung und Aufbewahrung, ausser dass die Gläser mit gut schliessenden Glasstöpseln versehen sein müssen.

Anwendung. Phosphorsäure besitzt den übrigen Mineralsäuren gegenüber die mildeste Wirkung auf den Organismus, belästigt die Verdauung am wenigsten. Man bedient sich ihrer in fieberhaften Zuständen, bei Typhus u. s. w. Nach Einigen soll sie das Blut verflüssigen, Andere geben sie bei skorbutischen und passiven Blutungen, auch wird behauptet, dass sie bei krankhafter Knochenbildung die Lösung der Ablagerungen bewirkt, anderseits dass sie umgekehrt die Knochenbildung fördere. Daher findet sie auch wohl Verwendung bei Verkalkung der Arterien und Exostosen, bei mangelhafter Callusbildung, Caries, Rhachitis u. dgl. Nach Sundelin wirkt sie spezifisch auf die Geschlechtssphäre, daher ihre Anwendung bei habitueller Spermatorrhöe, Hysterie junger Damen, Menstrualkolik. Tagesgabe 5—15 gr in Zuckerwasser oder in Mixturen. Auch zu Zahnpulvern lässt man sie mischen. Zu Pillenmassen wird meistens Acidum phosphoricum glaciale verordnet; wird hierzu gewöhnliche offiz. Phosphorsäure verlangt, so muss bei grösseren Mengen die vorgeschriebene Menge Säure in einer Porzellanschale bis auf etwa $^1/_4$ Rmth. eingedampft werden.

Acidum salicylicum.

Salicylsäure; Orthoxybenzoesäure; Spirsäure; Spiroylsäure; Salicoylsäure; Acidum spiricum; Acide salicylique; Salicylic acid.

Leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von süsslich-saurem, kratzendem Geschmacke, in etwa 500 Theilen kaltem und in 15 Theilen siedendem Wasser, leicht in heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich, bei etwa 157° schmelzend, sodann aber bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen unter Entwickelung von Karbolsäuregeruch ohne Hinterlassung eines wägbaren Rückstandes sich verflüchtigend. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt.

Von 6 Theilen kalter Schwefelsäure werde 1 Theil Salicylsäure fast ohne Färbung aufgenommen. — Schüttelt man eine kalt bereitete Lösung der Säure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung mit Aether, so darf der letztere beim Verdunsten nur einen unbedeutenden, nicht nach Karbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen. — Der beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand sei vollkommen weiss. — Die Lösung in Weingeist (1 = 10) werde nach dem Zusatze von wenig Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert.

Geschichtliches. Die Salicylsäure wurde 1839 von Piria und Ettling durch Oxydation der Salicyligen Säure (des Salicylaldehydes) erhalten; 1840 wiesen sie Löwig und Weidmann in den Blüthen von *Spiraca Ulmaria* nach, 1843 zeigte Cahours, dass das Wintergreenöl zum grössten Theile aus Salicylsäuremethyläther bestehe. Von diesem natürlichen Vorkommen abgesehen erhält man die Salicylsäure bei manchen Processen, bei denen „Ortho-Derivate des Benzols“ einschneidenden Operationen unterworfen werden, z. B. durch Schmelzen von Indigoblau, Cumarinsäure, Melilotsäure u. a.

mit ätzenden Alkalien (NaOH), durch Behandeln von Anthranilsäure $C_6H_4NH_2COOH$ (1).(2) mit Salpetriger Säure u. s. w.

Bis in die 60er Jahre war man indessen für die Gewinnung der Salicylsäure auf deren Darstellung aus Salicin oder aus dem Wintergreenöl beschränkt.

Erst durch das von Kolbe und Lautemann (1873) angegebene synthetische Darstellungsverfahren war es möglich geworden, Salicylsäure in beliebigen Mengen darzustellen und dadurch dieser Verbindung die Wege zu ebnen. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nach der Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz durch das Chloralhydrat und die Salicylsäure „die Aera der modernen Therapie“ sozusagen inaugurirt wurde. Dem ursprünglichen Patent, welches im Jahre 1888 erloschen ist, reihten sich eine Anzahl anderer an, welche hier wenigstens in ihren Grundgedanken Erwähnung finden sollen.

Vorkommen in der Natur. Die Salicylsäure kommt in freiem Zustande vor in der Gattung *Viola*, als Salicylsäure-Methyläther in den Blüthen von *Spiraea Ulmaria* L., im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, *G. punctata*, *G. leucocarpa*, *Monotropa hypopitys*, *Andromeda Leschenaulti* (*Monotropa hypopitys* ist eine auf den Wurzeln von Fichten schmarotzende Ericacee des nördlichen Europas; *Andromeda Leschenaulti* eine in Indien heimische Ericacee) und der in Nordamerika einheimischen *Betula lenta*.

Darstellung. Die Darstellung der Salicylsäure erfolgte bis in die 70er Jahre hinein ausschliesslich durch Abscheidung aus den natürlich vorkommenden Salicylsäure-Derivaten.

So ist das in den Weidenrinden vorkommende Glykosid Salicin ein ziemlich naher Verwandter der Salicylsäure.

$$\text{Salicin} = C_6H_7(OH)_4O_2 . C_6H_4 . CH_2 . OH.$$

Schmilzt man das Salicin mit Kalihydrat, so enthält die Schmelze Salicylsaures Kalium, aus welchem man durch einfaches Ansäuern mit Salzsäure die Salicylsäure abscheidet.

Ein anderes Ausgangsmaterial war das Wintergreenöl (sprich Wintergrünöl), das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens*, seiner chemischen Zusammensetzung nach Salicylsäuremethyläther. Man gewann aus diesem Salicylsäure, indem man das Oel mit Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhitzte, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden.

$$\underset{\text{Salicylsäuremethyläther}}{C_6H_4(OH)COO\,CH_3} + \underset{}{HO\,H} = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 . OH} + \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_6H_4(OH)COOH}$$

Oder man erhitzte das Wintergreenöl mit Kali- oder Natronlauge und schied aus dem entstehenden Kalium- oder Natriumsalicylat die Salicylsäure durch Salzsäure ab.

1. $$\underset{\text{Salicylsäuremethyläther}}{C_6H_4(OH)COO\,CH_3} + \underset{\text{Kalihydrat}}{HO\,K} = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3 . OH} + \underset{\text{Kaliumsalicylat.}}{C_6H_4(OH)COOK}$$

2. $$\underset{\text{Kaliumsalicylat}}{C_6H_4(OH) . COO\,K} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{Cl\,H} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_6H_4(OH)COOH}$$

Indessen war an eine praktische Verwendung doch erst zu denken, als durch Kolbe die synthetische Darstellung dieser Säure aufgefunden worden war.

Verschiedene synthetische Darstellungsmethoden der Salicylsäure.

1. Nach Kolbe (D. R.-P. 426.) Erloschen.

Man sättigt Phenol mit Natronlauge, so dass Phenolnatrium C_6H_5ONa entsteht, dampft die Lösung in flachen eisernen Schalen ein und trocknet sie, bis sie eine pulverige, staubige Masse darstellt. Dieses röthlich gelbe Phenolnatrium, welches sehr hygroskopisch ist, wird in eine metallene Retorte eingeführt und im Oelbade zunächst

bis auf circa 100° C. erhitzt, worauf man unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur trockene Kohlensäure über das Gemisch leitet. Wenn der Retorteninhalt auf 170—180° C. erwärmt ist, so beginnt Phenol überzudestilliren und zwar geht allmählich etwa die Hälfte des angewendeten Phenols über. Man steigert unter fortgesetztem Ueberleiten von Kohlensäure die Temperatur bis auf etwa 220° und unterbricht die Operation, wenn alsdann Phenol nicht mehr überdestillirt.

Der aus salicylsaurem Natrium (s. u.) bestehende Retorteninhalt wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, wodurch die Salicylsäure abgeschieden wird. Das einen dicken Brei bildende Gemisch aus Salicylsäure und Natriumchlorid mit geringen Spuren Phenol wird in Spitzbeutel eingetragen, mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt und dann in kochendem Wasser gelöst und durch Erkalten zur Krystallisation gebracht. Da die so gewonnene Salicylsäure gewöhnlich einen Stich in's Gelbliche zeigt, so sättigt man sie mit reinem Calciumcarbonat, worauf das entstandene Calciumsalicylat mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Salicylsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Wesentlich ist bei dieser Fabrikation das richtige Verhältniss des Natriumhydroxyds zum Phenol zu wählen, so dass auf 1 Mol. Phenol nur 1 Mol. des Natriumhydroxyds in Anwendung kommt. Bei Phenolüberschuss wird das Phenolnatrium dunkelbraun. Bei einem unrichtigen Verhältniss beider Substanzen ist die Ausbeute an Salicylsäure auch meist eine geringere.

Das Natronhydrat lässt sich bei diesem Darstellungsverfahren durch Kalihydrat nicht ersetzen, da Phenolkalium C_6H_5OK bei der nämlichen Behandlung nicht Salicylsäure, d. i. Orthoxybenzoesäure, sondern die dieser isomere Paroxybenzoesäure liefert. Da nach dem nämlichen Verfahren aus den Homologen des Phenols auch Homologe der Salicylsäure entstehen, so ist es für die Erzielung einer reinen Salicylsäure auch wichtig, verhältnissmässig reines — von Kresolen freies — Phenol zu verwenden. — Bei zu hoch gehaltener Temperatur entsteht durch Umlagerung Paroxybenzoesäure, bei zu langer Dauer des Processes aber durch weitere Einwirkung von Kohlensäure auf das schon fertig vorhandene Natriumsalicylat Oxy-isophtalsäure.

Den Vorgang bei diesem Darstellungsverfahren interpretirte Kolbe in der Weise, dass er angab, es bilde sich beim Erhitzen des Natriumphenolates zunächst Dinatriumphenolat und freies Phenol und aus dem ersteren durch Einwirkung von Kohlensäure alsdann Dinatriumsalicylat:

$$\text{I.}\quad 2\,[C_6H_5ONa] = C_6H_5.OH + C_6H_4 < \begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix}$$

Phenolnatrium — Phenol — Dinatriumphenolat.

$$\text{II.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix} + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} ONa \\ CO_2Na \end{matrix}$$

Dinatriumphenolat — Kohlensäure — Dinatriumsalicylat.

Indessen haben R. Schmitt und seine Schüler nachgewiesen, dass diese Interpretation nicht richtig ist, dass sich vielmehr aus trocknem Phenolnatrium und trockner Kohlensäure in der Kälte zunächst „Phenylkohlensaures Natrium" bildet, welches

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = CO_2 < \begin{matrix} OC_6H_5 \\ Na \end{matrix}$$

Phenolnatrium — Kohlensäure — Phenylkohlensaures Natrium

beim raschen Erhitzen unter Druck auf 120—140° quantitativ in Mononatriumsalicylat übergeht:

$$CO_2 < \begin{matrix} OC_6H_5 \\ Na \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CO_2Na \\ OH \end{matrix}$$

Phenylkohlensaures Natrium — Mononatriumsalicylat.

Beim langsamen Erhitzen an der Luft dagegen spaltet sich das Phenylkohlensäure-Natrium wieder in Phenolnatrium und Kohlensäure unter Bildung kleiner Mengen von Salicylsäure, bei Einwirkung von Wasser zerfällt es sofort in Phenol und Natriumcarbonat. Diesen Verhältnissen trägt Darstellungsweise No. 4 Rechnung.

2. Nach W. Hentschel (D. R.-P. 24151. 27609. 30172, an Hofmann & Schoetensack übertragen). Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd ($COCl_2$) auf Phenol

wird Diphenylcarbonat erzeugt und dieses mit Alkali unter verschiedenen Bedingungen behandelt.

$$CO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!+\!\!\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} = 2\,NaCl + CO\!<\!\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

Chlorkohlenoxyd — Phenolnatrium — Chlornatrium — Diphenylcarbonat.

$$CO\!<\!\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + NaOH = C_6H_5.OH + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}$$

Diphenylcarbonat — Natriumhydrat — Phenol — Natriumsalicylat.

3. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering (D. R.-P. 28985, erloschen 1885). Diphenylcarbonat wird mit Phenolnatrium auf 160—170° erhitzt.

$$CO(OC_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5ONa = C_6H_4ONa.COONa + C_6H_5OH + (C_6H_5)_2O$$

Diphenylcarbonat — Phenolnatrium — Dinatriumsalicylat — Phenol — Diphenyläther.

Es bildet sich dabei Dinatriumsalicylat, Phenol und Diphenyläther.

R. Schmitt (D. R.-P. 29939. 38742, übertragen an Dr. v. Heyden Nachf.). Trockne Alkaliphenolate werden mit trockner Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und das entstandene Phenylkohlensäure-Natrium im luftdichten Digestor bei 120—140° erhitzt, wodurch Umwandlung in Salicylsäure erfolgt. — Die Kohlensäure kann auch sofort unter Druck eingepumpt werden. Ferner kann feste Kohlensäure angewendet werden.

Wie leicht ersichtlich, basiren sämmtliche Verfahren, welche übrigens durchweg auch zur Gewinnung der Homologen der Salicylsäure anwendbar sind, darauf, dass Phenol bei Gegenwart von Alkali mit Kohlensäure oder Kohlensäurederivaten unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird. Das Ergebniss der Reaktion ist in allen Fällen Natriumsalicylat (entweder Mono- oder Dinatriumsalicylat). Dieses leicht lösliche Salz wird durch Wasser in Lösung gebracht und aus der Lösung die schwerlösliche Salicylsäure durch Salzsäure abgeschieden und weiteren Reinigungsprocessen unterworfen, z. B. durch Umkrystallisiren aus Wasser, durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, Ueberführung in das Kalksalz durch Erwärmen mit Wasser und Calciumcarbonat und Abscheiden aus diesem Salze durch Salzsäure, endlich durch Dialyse der Lösung in verdünntem Alkohol.

Wird zu dem Darstellungsverfahren ein verhältnissmässig reines Phenol benutzt, so erhält man auch eine entsprechend reine Salicylsäure; enthielt das verwendete Phenol dagegen erheblichere Mengen von Kresolen, so ist die erzeugte Salicylsäure natürlich mehr oder weniger kresotinsäurehaltig. Wir kommen auf diesen wichtigen Punkt noch zurück.

Handelssorten. In den Handel gelangt die Salicylsäure vorzugsweise in drei Marken: 1. Amorphe oder präcipitirte Salicylsäure, welche makroskopisch allerdings amorph aussieht, aber aus feinen mikrokrystallinischen Nadeln besteht. Es ist dasjenige Präparat, wie es durch Abscheiden der Salicylsäure aus der Lösung des Natriumsalicylates durch Salzsäure erhalten wird. Diese Säure ist in der Regel gelblich bis röthlich gefärbt, auch in Aether nicht blank löslich. Sie enthält auch Karbolsäure. Die Färbung suchen manche Fabrikanten durch Zusatz von blauen Farbstoffen zu verdecken, welche man in der ätherischen Lösung findet. Diese Sorte darf für pharmazeutische Zwecke unbedingt nicht benutzt werden.

2. *Acidum salicylicum recrystallisatum* ist eine deutliche Krystallnadeln bildende, farblose Salicylsäure, welche durch Umkrystallisiren der amorphen oder präcipitirten Salicylsäure dargestellt wird. Gute Marken dieser Salicylsäure, z. B. diejenigen der Fabrik Dr. von Heyden's Nachfolger und der chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, entsprechen vollständig den Anforderungen des Arzneibuches.

3. *Acidum salicylicum dialysatum* wird aus der rekrystallisirten Säure durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Weingeist erhalten. Sie ist die reinste Marke und eignet sich vorzugsweise zum pharmazeutischen Gebrauche.

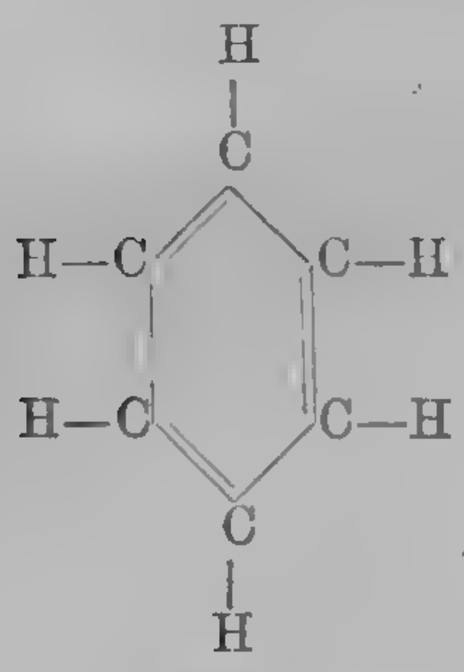
Eigenschaften. Das Arzneibuch hat als Acidum salicylicum eine annähernd reine Salicylsäure aufgenommen.

Dieselbe bildet leichte, weisse, nadelförmige, geruchlose Krystalle von süsslich-saurem, zusammenziehendem Geschmacke. Die verstäubenden Kryställchen reizen die Schleimhaut der Nase heftig zum Niesen. Sie schmilzt bei 156,8° (nach dem Arzneibuch bei etwa 157°) und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure.

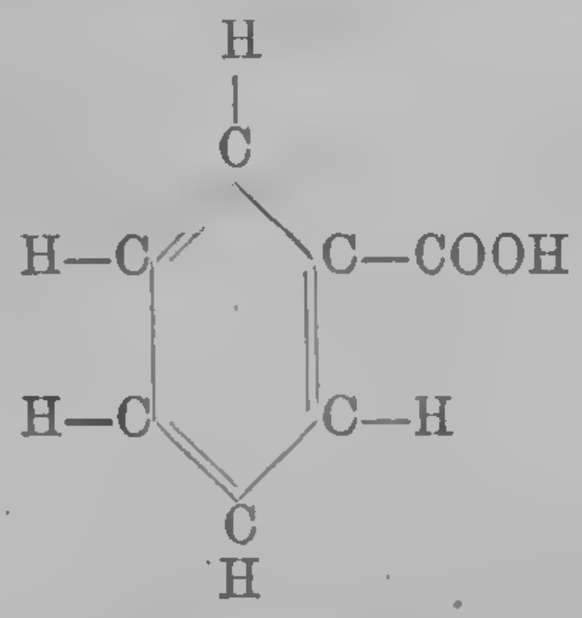
1 Th. Salicylsäure löst sich in etwa 1500 Th. Wasser von 0°, in 700 Th. Wasser von 10°, in etwa 500 Th. Wasser von 15°, ferner in 2 Th. absolutem Weingeist, in 2,5 Th. Weingeist von 90 Proc., in 2 Th. Aether, in 80 Th. kaltem Chloroform, in 3,5 Th. Amylalkohol, in 60 Th. Glycerin, in 60—70 Th. fettem Oel und in 80 Th. Benzol.

Bei Gegenwart von Natriumphosphat oder von Borax wird die Auflöslichkeit der Salicylsäure in Wasser bedeutend erhöht, doch schmecken wässrige Lösungen von Salicylsäure und Borax intensiv bitter.

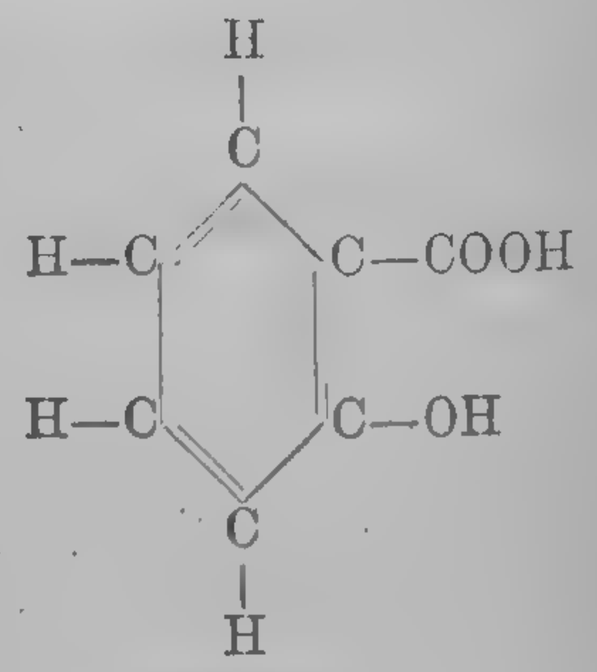
Chemie. Die Formel der Salicylsäure ist $C_7H_6O_3$, ihr Mol.-Gewicht ist = 138. Ihrer Constitution nach ist sie aufzufasseu als Orthoxybenzoësäure; der Zusammenhang zwischen Benzol, Benzoësäure und Salicylsäure ergiebt sich aus nachstehenden Formelbildern:



Benzol

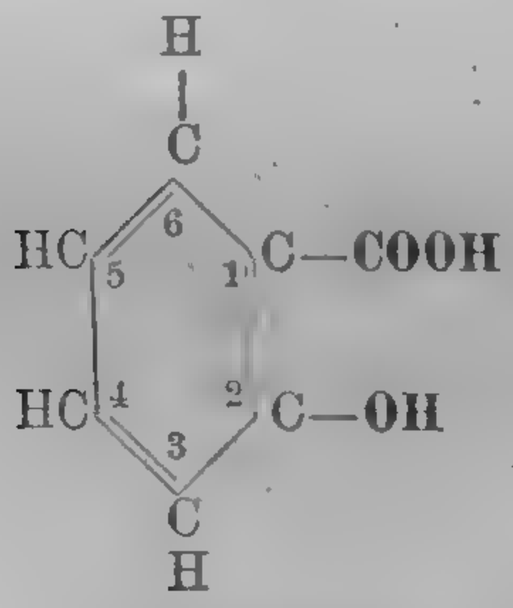


Benzoësäure

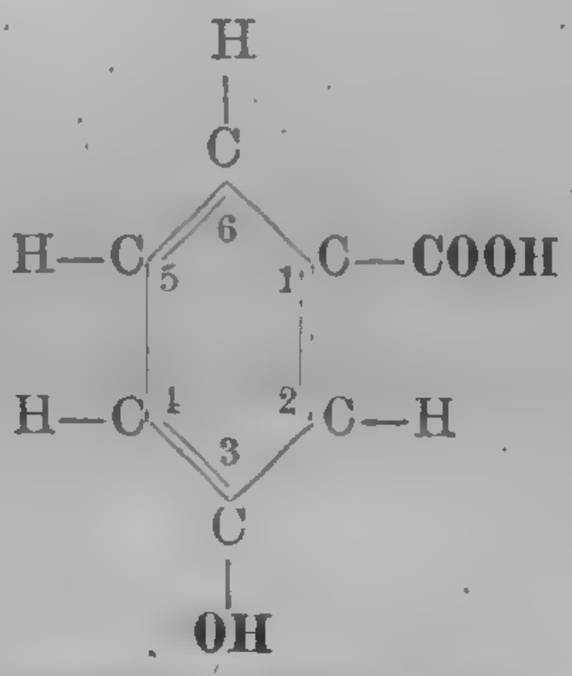


Salicylsäure.

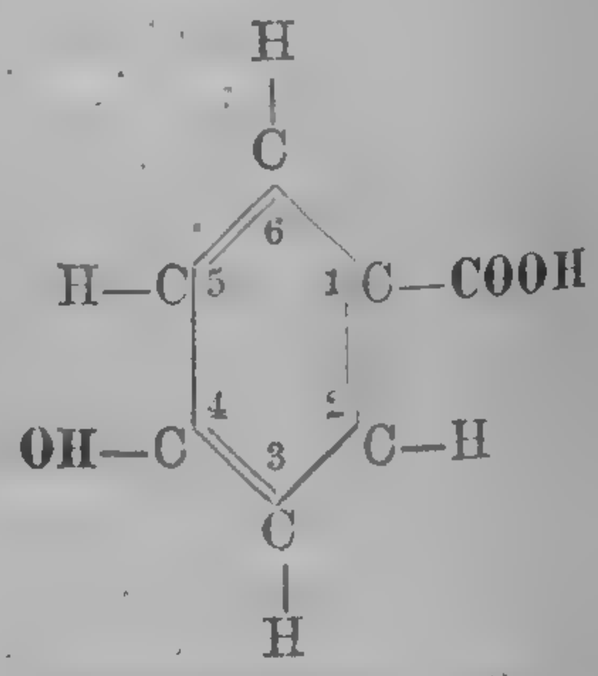
Da die Oxybenzoësäure ein Bi-Substitutionsderivat des Benzols ist, so sind theoretisch drei isomere Oxybenzoësäuren vorauszusehen, je nach der Stellung, welche die beiden Gruppen OH und COOH zu einander einnehmen. Alle drei Isomere sind bekannt und haben nachstehende Constitutionsformeln:



Orthoxybenzoësäure (1 : 2) = Salicylsäure



Metoxybenzoësäure (1 : 3)

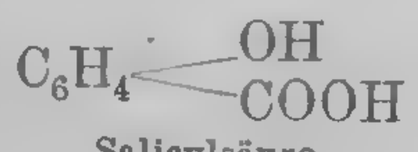


Paroxybenzoësäure (1 : 4).

Man unterscheidet sie als Orthoxybenzoësäure = Salicylsäure, Schmelzp. 156,8; Metoxybenzoësäure, Schmelzp. 200° und Paroxybenzoësäure, Schmelzp. 210° (wasserfrei).

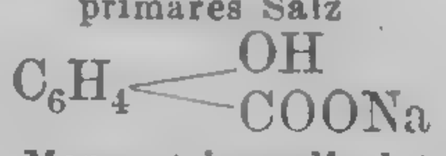
Wenn man die Formel der Salicylsäure $C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}$ näher betrachtet, so zeigt es sich, dass die Verbindung eine OH-Gruppe und eine COOH-Gruppe (Carboxylgruppe) enthält. Es ist daher die Salicylsäure eine einbasische, aber zugleich zweiwerthige Säure.

Bei der Salzbildung wird in erster Linie das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, erst in zweiter Linie das Wasserstoffatom der Phenolgruppe durch Metalle ersetzt. Lassen wir z. B. Natriumcarbonat auf Salicylsäure einwirken, so bildet sich selbst bei einem grossen Ueberschuss des ersteren stets nur Mononatriumsalicylat, ebenso bei der Einwirkung von Calciumcarbonat stets nur Monocalciumsalicylat. Bringt man dagegen die Salicylsäure mit einem Ueberschuss von Natronhydrat oder Kalkhydrat zusammen, so bilden sich Dinatriumsalicylat, bez. Dicalciumsalicylat.



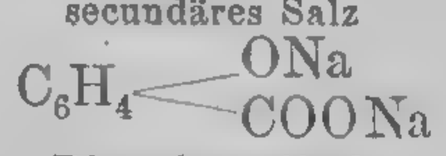
Salicylsäure

primäres Salz



Mononatriumsalicylat

secundäres Salz



Dinatriumsalicylat.

Von diesen Salzen sind die primären, dem Typus $C_6H_4OH.COONa$ entsprechenden, die wichtigeren. Zunächst deswegen, weil sie haltbar und gut charakterisirt und aus diesem Grunde wohlbekannt sind, aber auch deshalb, weil nur sie bisher praktische Anwendung gefunden haben; sie sind auch die leichter löslichen. Die secundären Salze sind weniger gut bekannt, weniger haltbar und überhaupt weniger durchgearbeitet, auch schwerer löslich als die vorigen. Von den Salzen haben nachfolgende für den Pharmazeuten Wichtigkeit:

Natriumsalicylat, Natrium salicylicum, $C_7H_5O_3Na + {}^1/_2H_2O$, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Kaliumsalicylat, Kalium salicylicum, $C_7H_5O_3K + {}^1/_2H_2O$, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Ammoniumsalicylat, Ammonium salicylicum, $C_7H_5O_3NH_4$, leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Calciumsalicylat, Calcium salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, durch Neutralisation von Salicylsäure mit Calciumcarbonat darzustellen. In kaltem Wasser schwerlösliche Oktaëder.

Strontiumsalicylat $(C_7H_5O_3)_2Sr + 2H_2O$ grosse, glänzende Krystalle.

Baryumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, kurze Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Magnesiumsalicylat, Magnesium salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Mg + 4H_2O$, in 10 Th. Wasser, auch in Alkohol löslich.

Zinksalicylat, Zincum salicylicum, $(C_7H_5N_3)_2Zn + 3H_2O$, in 15 Th. Wasser löslich.

Bleisalicylat, Plumbum salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Pb + H_2O$, aus Salicylsäure, Wasser und Bleicarbonat, in heissem Wasser leicht löslich.

Kupfersalicylat, Cuprum salicylicum, $(C_7H_5O_3)_2Cu + 4H_2O$, durch Umsetzen von Baryumsalicylat mit Kupfersulfat. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Silbersalicylat, $C_7H_5O_3Ag$. Durch Fällung von Natriumsalicylat mit Silbernitrat, durchsichtige, sehr glänzende Nadeln.

Mercurisalicylat secundäres, Hydrargyrum salicylicum, $C_7H_4O_3Hg$. Durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Wasser und Salicylsäure; weisses amorphes Pulver, in Natronlauge, auch in Kochsalzlösung löslich.

Wismuthsalicylat basisches, Bismuthum salicylicum, $Bi(C_7H_5O_3)_3 + Bi_2O_3$, durch Fällen von Wismuthnitrat durch Natriumsalicylat und Auswaschen bis zum Verschwinden der Salicylsäurereaktion.

Eisensalicylat, nur in wässriger Lösung bekannt, welche violett gefärbt ist.

Die Salicylsäure bildet auch Aether, von denen die wichtigeren die den primären Salzen entsprechenden sind. Sie entstehen, wenn man Salicylsaures Natrium mit Jodalkylen oder mit ätherschwefelsauren Salzen zusammenbringt, aber auch durch blosse Einwirkung von Schwefelsäure (oder anderen Condensationsmitteln) auf ein Gemisch von Salicylsäure und den betreffenden Alkoholen. Der bekannteste Aether der Salicylsäure ist der Salicylsäuremethyläther $C_6H_4.OH.COOCH_3$, welcher den Hauptbestandtheil des Wintergreenöles

ausmacht und als Ersatz des letzteren in erheblichen Mengen aus synthetischer Salicylsäure dargestellt wird.

Salicylsäure-Methyläther $C_6H_4.OH.COOCH_3$, der Hauptbestandtheil des Wintergreenöles, wird künstlich erhalten durch Destillation von 2 Th. Salicylsäure, 2 Th. Methylalkohol und 1 Th. concentr. Schwefelsäure. Siedep. 220°. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

Salicylsäure-Aethylaether $C_6H_4, OH.COOC_2H_5$. wie die vorige Verbindung aus Salicylsäure, Aethylalkohol in concentr. Schwefelsäure darzustellen. Dem Wintergreenöl ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep. 231°.

Salicylsäure-Phenyläther $C_6H_4(OH).COOC_6H_5$ = Salol; vergl. dieses.

Salicylsäure-βNaphthyläther $C_6H_4.OH.COOC_{10}H_7$ = Betol, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein molekulares Gemenge von Natriumsalicylat und Naphtholnatrium. Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzp. 95°.

Eine wichtige chemische Veränderung, welche die Salicylsäure erleidet, ist ihr Zerfall in Phenol und Kohlensäure. Derselbe erfolgt, ausser bei raschem Erhitzen der Salicylsäure allein, auch beim Erhitzen der Salicylsäure mit Wasser im geschlossenen Rohre, ferner beim Erhitzen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. — Die Alkalisalze der Salicylsäure werden beim Erhitzen mehr oder weniger leicht und zwar meist in Paroxybenzoesäure umgelagert. — Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf trockne Salicylsäure entsteht Sulfosalicylsäure $C_7H_6SO_6$, beim Erhitzen mit Braunstein oder Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird die Salicylsäure zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt. Durch concentr. Salpetersäure entsteht schon in der Kälte Nitrosalicylsäure $C_7H_5NO_5$, durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure wird Monochlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ und Dichlorsalicylsäure $C_7H_4Cl_2O_3$, durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (Perchlorchinon) gebildet. Brom bildet mit Salicylsäure Monobrom- und Dibromsalicylsäure, beide farblos, und bei längerer Einwirkung von einem grossen Ueberschuss Brom Tribromsalicylsäure, letztere in gelblichen Prismen krystallisirend. Beim Zusammenschmelzen von Salicylsäure mit Jod entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure.

Von Reaktionen der Salicylsäure sind folgende zu erwähnen. 1. Die wässrige Lösung der Salicylsäure oder ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mineralsäuren verhindern die Reaktion. 2. Die primären Alkalisalze fällen Silbernitrat weiss (Salicylige Säure giebt gelben Niederschlag). 3. Wird Salicylsäure oder ein Salz derselben mit Alkohol und concentr. Schwefelsäure erhitzt, so tritt der charakteristische Geruch nach Wintergreenöl auf. 4. Schon aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Salicylsäure fällt auf Zusatz von Bromwasser unlöslicher weisser Niederschlag aus (bestehend aus Monobromsalicysäure bez. Dibromsalicylsäure). Im Uebrigen ist für die Erkennung der Salicylsäure ihre Schwerlöslichkeit und ihr Krystallisationsvermögen wichtig. Die Isomeren: Metoxybenzoesäure und Paroxybenzoesäure geben mit Eisenchlorid keine violette Färbung.

Die im Handel vorkommende, auch die für den medicinalen Gebrauch bestimmte Salicylsäure ist nicht ganz rein, sondern enthält stets wechselnde Mengen von Kresotinsäuren, bisweilen auch Paroxybenzoesäure und Oxy-isophtalsäure. Ein Gehalt an Kresotinsäure ist nicht gleichgültig, weil schon eine Salicylsäure von 5% Kresotinsäure-Gehalt kein krystallisirendes Natriumsalicylat mehr liefert. Ferner macht schon ein mittlerer Gehalt (3—4%) des Natriumsalicylates an kresotinsaurem Natrium das erstere zu manchen Zwecken untauglich. Solches Natriumsalicylat giebt z. B. beim Comprimiren schmierige bez. seifige Tabletten!

Reine Salicylsäure. Will man aus der Handelssäure sich eine reine Salicylsäure darstellen, so verfährt man wie folgt: Man bringt in einen geräumigen Kolben eine beliebige Menge Salicylsäure, übergiesst dieselbe mit einer hinreichenden Menge warmen destillirten Wassers und trägt in kleinen Portionen unter Erwärmen allmählich einen

Ueberschuss von reinem (eisenfreien) gefällten Calciumcarbonat ein. Sobald die Säure gesättigt ist, filtrirt man ab und dampft das Filtrat bis zur Krystallbildung ein. Die sehr schwerlöslichen Krystalle von Calciumsalicylat werden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, schliesslich mit Salzsäure zersetzt und die sich abscheidende Salicylsäure zunächst durch Waschen mit Wasser, schliesslich durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Prüfung. Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die wässrige Auflösung der Salicylsäure durch Eisenchloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung rothviolett gefärbt werde. Es kann hinzugefügt werden, dass auch die weingeistige Lösung blauviolette Färbung mit Eisenchlorid giebt. Vergl. unter *Acidum carbolicum.*

Die vorgeschriebene Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Farblosigkeit, des Schmelzpunktes, der klaren Auflöslichkeit in Aether, des Verbrennens ohne Rückstand, auf das Verhalten gegen Schwefelsäure, Verunreinigung durch Phenol und durch färbende Substanzen.

1. Die Salicylsäure sei weiss, geruchlos und in Weingeist, sowie in Aether sehr leicht löslich. Auf diese, etwas unscheinbar lautende Prüfung ist wesentliches Gewicht zu legen. Ein geübtes Auge wird schon an der äusseren Färbung (gelblich, bläulich) bisweilen eine Verunreinigung herausfinden. Deutlich gefärbte Präparate sind ohne Weiteres zu beanstanden. Die Geruchlosigkeit stellt man an der einige Zeit der Ruhe überlassenen Salicylsäure vorsichtig fest, um nicht durch die Reizung der Nasenschleimhaut, welche Salicylsäure an sich bedingt, in seinem Urtheile beeinflusst zu werden. Löst man eine nicht zu kleine Menge Salicylsäure (1—2 gr) in 10 ccm Aether, so muss eine farblose, klare, blanke Lösung erfolgen. Falls trübende Bestandtheile in der Lösung umherschwimmen, oder nach einiger Zeit ein Niederschlag sich bildet, so ist dies Ursache genug, ein solches Präparat sehr misstrauisch anzusehen. Zu gleicher Zeit lassen sich hierbei färbende Verunreinigungen, welche der Salicylsäure entweder in Folge mangelhafter Reinheit anhaften oder ihr zur Verdeckung einer geringen Färbung zugesetzt sind, in der Regel sofort nachweisen.

Erhitzt man etwa 0,5 gr Salicylsäure auf einem blanken Platinblech, so entzündet sich die Säure und verbrennt mit russender, leuchtender Flamme, ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen. Ein schwacher Hauch auf dem Platinblech wird in der Mehrzahl der Fälle der ganze Rückstand sein. Ist derselbe auffällig, so muss er in einer grösseren Menge, z. B. 5 gr der Salicylsäure dem Gewichte nach bestimmt werden. Seiner Natur nach wird ein glühbeständiger Rückstand aus Chlornatrium oder aus Calciumverbindungen bestehen.

2. Der Schmelzpunkt liege bei etwa 157°. Der Schmelzpunkt für reine Salicylsäure liegt bei 156,8°. Ein Kresotinsäuregehalt der Salicylsäure beeinflusst den Schmelzpunkt in der Weise, dass der Endpunkt des Schmelzens herabgedrückt wird. Ein Gehalt von 5% Kresotinsäure erniedrigt den Endpunkt des Schmelzens um etwa 3,5°. Zur Schmelzpunktsbestimmung füllt man die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Säure in möglichst dünne Schmelzröhrchen, erhitzt die Schwefelsäure + Thermometer bis dicht unter 150° und schiebt nun die Schmelzröhrchen ein. Eine Salicylsäure, deren Schmelzen unter diesen Umständen bei 156—157° beendet ist, kann als hinreichend rein gelten.

3. Man spüle ein trocknes Probirrohr mit concentr. Schwefelsäure aus, bringe etwa 1 gr Salicylsäure hinein und giesse ungefähr 6 gr concentr. Schwefelsäure hinzu. Unter sanftem Umschwenken muss eine fast ungefärbte Auflösung erfolgen. Die Lösung zeigt in der Regel einen Farbenton wie ein heller Weisswein. Durch Zusatz von Wasser fällt die Salicylsäure unverändert wieder aus. Manche organische Verunreinigungen, deren Natur nicht näher angegeben werden kann, verursachen mehr oder weniger intensive Färbung der Schwefelsäure, doch lasse man sich nicht durch zufällig anwesende Papierreste, Staub etc. täuschen, welche Schwefelsäure gleichfalls dunkel färben würden.

4. Man übergiesse in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen etwa 1 gr Salicylsäure mit 10 ccm Natriumcarbonatlösung, so dass die durch Erwärmen von der Kohlensäure befreite Lösung deutlich alkalisch reagirt. Nach dem Erkalten schüttelt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Aether aus, hebt die ätherische Schicht klar ab, filtrirt sie durch ein trocknes Filterchen und verdampft das Filtrat auf einem Uhrglase: Es darf nur ein unbedeutender, nicht nach Karbolsäure riechender Rückstand hinterbleiben, sonst wäre die Salicylsäure karbolsäurehaltig. Dieser Nachweis beruht darauf, dass Salicylsäure sich mit Natriumcarbonat zu Natriumsalicylat verbindet, welches in Aether so gut wie unlöslich ist. Karbolsäure geht mit Natriumcarbonat keine salzartige Verbindung ein, wird also durch den Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten desselben. Indessen gehen durch das von dem Aether aufgelöste Wasser doch kleine Mengen von Natronsalzen in den Aether über und hinterbleiben beim Verdunsten desselben. Daher ist es wesentlich, dass ein etwa hinterbleibender geringer Rückstand nicht nach Karbolsäure riecht.

5. Man löse etwa 0,5 gr Salicylsäure in 5 ccm Weingeist und überlasse diese Lösung auf einem Uhrglase, das durch ein umgekehrtes, auf 3 Korkstücken gestelltes Becherglas vor Staub geschützt ist, der freiwilligen Verdunstung. Wenn der Alkohol sich verflüchtigt hat, betrachtet man den krystallisirten Rückstand über einem weissen Untergrunde. Reine Salicylsäure hinterlässt einen rein weissen Rückstand, unreine Salicylsäure einen mehr oder weniger gefärbten und zwar zeigt es sich, dass alsdann namentlich die äusseren Ränder des Rückstandes am intensivsten gefärbt sind. Hierbei wird man gleichfalls absichtlich zugesetzte Farbstoffe, deren schon bei der Auflösung in Aether gedacht wurde, auffinden. Wesentlich dabei ist natürlich, dass der benutzte Weingeist nicht etwa selbst färbende Verunreinigungen enthält, was gegenwärtig gar nicht so selten vorkommt.

6. Man löse 1 gr Salicylsäure in Weingeist, füge 5—10 Tropfen Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu, es darf eine weisse Trübung von Chlorsilber nicht entstehen. Das Eintreten einer Trübung würde Salzsäure anzeigen, welche bei der Darstellung des Präparates angewendet und meist als Kochsalz zugegen sein wird.

Prüfung a) auf Kresotinsäure. 3 gr Salicylsäure werden in 15 ccm Wasser, welches in einem 200 ccm-Kölbchen zum Sieden erhitzt ist und etwa 1—2 gr reines (eisenfreies) Calciumcarbonat aufgeschlämmt enthält, eingetragen. Nach erfolgter Neutralisation wird die Flüssigkeit ohne zu filtriren unter Umschwenken auf freier Flamme auf etwa 5 ccm eingekocht, so dass schon in der Hitze starke Krystallausscheidung stattfindet. Nach dem Erkalten wird die noch mit etwas Wasser verdünnte Mutterlauge in ein weites Reagensglas abgegossen, in diesem bis auf etwa 1 ccm eingekocht und durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht. Man verdünnt mit 1 ccm Wasser, giesst die Mutterlauge durch ein mit loser Watte verstopftes Trichterchen in ein Reagensglas ab. Aus dem nochmals auf etwa 1 ccm eingekochten Filtrate fällt beim Versetzen mit Salzsäure bei einem Kresotinsäuregehalte der ursprünglichen Säure von 3—5 Proc. ein Säuregemisch in relativ grosser Menge aus, welches unter heissem Wasser schmilzt und als dicker Oeltropfen am Boden des Reagensglases sich ansammelt. Säuren von 0,5—1,0 Proc. Kresotinsäuregehalt zeigen diese Erscheinung nicht; die bei ihnen durch Salzsäure ausgeschiedene Säuremenge ist gering und schmilzt beim Erwärmen des Wassers bis zum Sieden nicht.

b) α-Oxy-isophtalsäure $C_6H_3OH.C\dot{O}OH.COOH$ (1:2:4) soll angeblich von der Salicylsäure durch Behandeln mit alkoholfreiem Chloroform getrennt werden können: während Salicylsäure in diesem Lösungsmittel löslich ist, ist α-Oxyisophtalsäure darin unlöslich. — Zweckmässiger unterwirft man die Salicylsäure der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei die α-Oxy-isophtalsäure als graues Pulver oder in Form grauer Wärzchen hinterbleibt und durch Krystallisation aus heisser Salzsäure gereinigt werden kann. Schmelzpunkt 300—305°. Das Silbersalz ist schwerlöslich.

Aufbewahrung. Besondere Regeln für die Aufbewahrung der Salicylsäure brauchen nicht gegeben zu werden, da dieselbe weder zu den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneistoffen gehört, noch in reinem Zustande durch den Einfluss von Luft oder Licht eine Veränderung erfährt.

Beim Hantiren mit Salicylsäure sehe man sich vor, nicht zu viel zu stäuben, weil der feine Salicylsäurestaub die Athmungsorgane zu heftigem Husten bez. Niesen reizt.

Wirkung und Anwendung. Die Salicylsäure wird auf Grund ihrer gährungs- und fäulnisshemmenden Eigenschaften in der Medicin, im Haushalt und ausserdem in der Technik in sehr grossem Umfange angewendet. — Als Antisepticum wirkt sie besonders auf organisirte, weniger auf nicht organisirte Stoffe ein und zwar am günstigsten in wässriger und alkoholischer Lösung, Lösungen in Oel sind weniger wirksam. Zu beachten ist, dass sie in Substanz oder in concentrirten Lösungen stark ätzend wirkt, worauf u. A. ihre Verwendung als Hühneraugenmittel beruht. Innerlich genommen, bewirkt sie in medicinalen Gaben Erniedrigung der Temperatur unter Erhöhung der Schweisssecretion, auch beeinflusst sie anormale Gährungserscheinungen in Magen und Darm. Grosse Dosen tödten durch Respirationslähmung.

Man benutzt daher die Salicylsäure äusserlich in den verschiedensten Formen und zwar in Lösungen, Salben, Streupulvern, Pudern u. s. w. in der Wundbehandlung bei den verschiedensten Indicationen, Haut-, Mund- und Zahnkrankheiten u.s.w., dabei ist jedoch im Auge zu behalten, dass nur die freie Salicylsäure, nicht aber deren Salze antiseptisch wirken. Innerlich wird die freie Salicylsäure kaum noch gegeben wegen des störenden Reizes, den sie auf die Schleimhäute der Verdauungswege ausübt. Man reicht vielmehr fast ausschliesslich das Natrium salicylicum und zwar als Antipyreticum (Chinin der Armen!), gegen acuten Gelenkrheumatismus und gegen Hemicranie (Migraine). Als unangenehme Nebenwirkungen sind zu verzeichnen: Schüttelfröste, Eingenommensein des Kopfes, Ohrensausen, Collaps, Uebelkeit, Albuminurie und Oedeme. Nach sehr grossen Dosen kann der Tod durch Respirationslähmung erfolgen. In den Urin geht die Salicylsäure zum Theil als Salicylursäure über. Nachweis im Urin durch Ausschütteln des angesäuerten Urins mit Aether und Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit Eisenchlorid. (Salicylursäure giebt mit Eisenchlorid gleichfalls Violettfärbung.) In der gleichen Weise erfolgt auch der Nachweis der Salicylsäure in Nahrungs- und Genussmitteln, doch benutzt man zum Ausschütteln zweckmässig ein Gemenge von gleichen Theilen Aether und Petroläther.

Im Haushalt und in der Technik findet die Salicylsäure besonders als Conservirungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel ausgedehnte Verwendung, obgleich die Meinungen darüber, ob die Salicylsäure unbedingt unschädlich ist, noch sehr getheilt sind. Milch gerinnt bei 0,02 Proc. Salicylsäure erst nach 60 Stunden, bei 0,01 Proc. nach 82 Stunden, bei 0,06 Proc. noch nicht in 8 Tagen. — Bier, namentlich das für den Export nach tropischen Gegenden bestimmte, enthält einen Zusatz von 4—6 gr Salicylsäure pro Hektoliter. Wein wird mit 2—4 gr Salicylsäure pro Hektoliter versetzt. Wie hoch der übliche Zusatz für Conserven und Präserven ist, entzieht sich jeder Beurtheilung.

Enorme Quantitäten Salicylsäure werden zur Darstellung von „Chrysaminen“ d. h. sehr echten gelben Farbstoffen verwendet, welche bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf Salicylsäure bez. deren Isomere entstehen (D. R.-P. 31658). — Sehr erhebliche Mengen werden ferner bei der Fabrikation von Eiweiss, Leim, Gelatine, Darmsaiten verbraucht, Fabrikationszweige, bei denen es sich wesentlich darum handelt, an sich leicht verderbende Materialien durch Salicylsäure zu conserviren.

Salicylsäure-Collodium, gegen Hühneraugen, besteht aus 1 Th. Salicylsäure, 10 Th. Collodium, event. 1 Th. Extr. cannabis ind.

Salicylsäure-Vaselin (zum Durchschieben!). Gelbes Wachs, festes Paraffin je 25 Th., Amerikanisches Vaselin 100 Th., Salicylsäure 2,5 Th., Wintergreenöl 1 Th.

Salicylsäure-Mundwasser. Salicylsäure 1 gr, verdünnter Weingeist 150 gr, Pfefferminzöl 5 Tropfen, Rosenöl 2 Tropfen, Cochenilletinktur q. s.

Salicyl-Salbenmull. Die Grundmasse besteht: a) für den 10procentigen Mull aus: Benzoëtalg 80 Th., Benzoëschmalz 10 Th., Salicylsäure 10 Th.; b) für den 20procentigen Mull aus: Benzoëtalg 65 Th., Benzoëschmalz 15 Th., Salicylsäure 20 Th.

Salicylsäure-Spray (sprich Spräh). Hierzu dient eine wässrige Auflösung von 1:300—400.

Salicylsäurestreupulver s. Pulvis salicylicus c. Talco.

Salicyltalg s. Sebum salicylatum.

Salicylgaze, Salicylsäure-Gaze Bruns'. Ein Kilog. fettfreier Gaze (circa 25 m) erfordert circa 2,5 Lit. Flüssigkeit. Zur Darstellung einer 5proc. Gaze wird 1 kg Gaze mit einer Lösung von 50,0 gr Salicylsäure und 20,0 gr Ricinusöl (oder Ricinusöl und

Colophon ana 10 gr) in 2,43 Lit. Weingeist getränkt und bei lauer Wärme getrocknet. Zur Darstellung einer 10proc. Gaze wird 1 kg Gaze mit einer Lösung von 100,0 gr Salicylsäure und 40,0 gr Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophon ana 20 gr) in 2,36 Lit. Weingeist getränkt etc.

Salicylwatte, Salicyljute (Salicyldschute) Bruns'. Zur Darstellung der 5proc. Salicylwatte wird 1 kg Watte mit 4 Liter einer Lösung von 50,0 gr Salicylsäure, 20,0 gr Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophon ana 10,0 gr) in 3,930 Liter (3930 ccm) Weingeist getränkt.

Zur Darstellung der 10proc. Salicylwatte wird 1 kg Watte mit einer Lösung von 100,0 gr Salicylsäure, 40,0 gr Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophon ana 20,0 gr) in 4,860 Liter (4860 ccm) Weingeist getränkt.

Bei Darstellung des Jute-Verbandmittels wären auf ein Kilo Faserstoff die vorbemerkten Lösungen aber nur auf 3,5 Liter mit Weingeist zu verdünnen.

Salicylwatte nach E. Rennard. Behufs Darstellung der 10proc. Watte werden 2 Theile Salicylsäure in 15 Theilen Weingeist von 80 Proc. gelöst und mit 35 Theilen Wasser von 25 bis 30° C. verdünnt. In diese Mischung werden 10 Theile gute, weisse, gereinigte und mit Natriumcarbonat vollständig entfettete Watte getaucht und dann getrocknet. Wird die rothe Farbe der käuflichen Watte gewünscht und soll der Spiritus nicht verloren gehen, so löst man die Säure blos in Spiritus und destillirt denselben aus der Destillirblase ab, wodurch beides erzielt wird. Auf dieselbe Weise, nur mit entsprechend weniger Säure wird die 4proc. Watte, sowie auch die Salicylsäure-Jute hergestellt. Um das Stäuben zu verhüten, werden 10—15 Proc. Glycerin zugefügt.

Salicylsulfonsäure, $C_6H_3(OH).SO_3H.COOH$, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure zu erhalten, ist von Roch als Reagens auf Eiweiss empfohlen worden. Man bringt zu dem zu prüfenden Harn ein Kryställchen und schüttelt um. Bei Gegenwart von Eiweiss entsteht Trübung. Empfindlichkeit 1 : 20000.

Acidum sulfuricum.

Schwefelsäure; Reine oder concentrirte Schwefelsäure; Acidum sulfuricum purum, s. concentratum s. rectificatum; Acide sulfurique; Sulfuric acid.

Farb- und geruchlose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit und 1,836 bis 1,840 spez. Gewicht, in 100 Theilen 94 bis 98 Theile Schwefelsäure enthaltend. Nach Verdünnung mit Wasser wird in ihr durch Baryumnitratlösung ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag erzeugt.

Wird 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheile Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung gegossen, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Schwefelsäure darf, mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnt, auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden, und 10 ccm der mit 5 Raumtheilen Wasser vermischten Säure dürfen, mit 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben. — Mit 20 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf die Säure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. 2 ccm der Säure, mit 1 ccm Ferrosulfat überschichtet, dürfen eine ge-

färbte Zone nicht zeigen. — Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine rothgefärbte Ausscheidung entstehen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Geber, in der zweiten Hälfte des 8. Jahrh., und Vincent von Beauvais im 13. Jahrh. erwähnen eines durch Destillation aus Alaun gewonnenen Spiritus. Die Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, durch Destillation aus dem Eisenvitriol (Ferrosulfat), war schon im 15. Jahrh. dem Basilius Valentinus bekannt. Auch erwähnt dieser in seinem *Currus triumphalis Antimonii* schon die Verbrennung des Schwefels mit Kaliumnitrat (Salpeter). Im Anfange des 17. Jahrh. brannte der Apotheker Angelus Sala Schwefel in einem feuchten Gefässe ab unter Hinzublasen von Luft mittels Blasebalges; in dem Wasser dieses Gefässes traf er eine Säure an, welche er als Schwefelsäure erkannte. Nach diesem Verfahren stellte er nun Schwefelsäure in seinem Laboratorium her. Mehrere Jahre später (1620) empfahlen Lefèvre und Lemery (Paris), dem Schwefel Salpeter zuzusetzen, um die Verbrennung zu befördern. Dieses Verfahren wurde nun durch Drebbel in England bekannt, und hier ging man an die Fabrikation der Schwefelsäure im Grossen nach diesem Principe, indem Dr. Ward (spr. uahrd) die erste Schwefelsäurefabrik zu Richmond bei London gründete. Unter grossen Glasglocken über Wasser wurden hier in eisernen Löffeln Gemenge aus Schwefel und Salpeter abgebrannt. Dieses Unternehmen verursachte zu damaliger Zeit ein Fallen des Preises der Schwefelsäure von ca. 25,50 Mark pro Kilogr. auf 4,50 Mark. Eine ungeahnte Ausdehnung erhielt die Schwefelsäurefabrikation jedoch erst durch Roebuck (spr. röhböck), welcher (1746) an Stelle der Glasglocken und Glasballons mit Bleiplatten ausgekleidete Räume, Bleikammern, in Anwendung brachte und nach diesem Bleikammersystem zu Preston-Pans (spr. presst'npänss) in Schottland eine Schwefelsäurefabrik einrichtete. Man schob von Zeit zu Zeit in die mit etwas Wasser beschickten Kammern Gemenge von 12 Schwefel und 1 Kalisalpeter, brannte das Gemisch an, verschloss die Kammern und öffnete sie nach vollendeter Verbrennung, um die Gase entweichen zu lassen und sie durch frische Luft wieder zu ersetzen. Diese Verbrennung und die Ventilation wiederholte man so oft, bis das Wasser in der Kammer mit Schwefelsäure genügend gesättigt war, um es dann durch Abdampfen zu concentriren. Der Franzose Lafollie (1775) verbesserte diese Fabrikation dadurch, dass er das Wasser in Dampfform in die Bleikammern treten liess, jedoch erst 1800 erdachte ein gewisser Holker, ein Enkelsohn des Zeugdruckers Holker, welcher (1774) in Frankreich die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern bei Rouen etablirt hatte, das System der continuirlichen Verbrennung des Schwefels. Die erste Schwefelsäurefabrik mit dem Bleikammersystem in Deutschland erstand zu Ringkuhl bei Kassel (1818), die zweite zu Döhlen bei Dresden, welche Reichard einrichtete (1820). Der Preis pro Kilogramm der Säure war damals noch 2 Mark.

Die Absorption der nitrosen Gase durch Schwefelsäure in den Koksthürmen wurde durch Gay-Lussac angeregt, auch führte dieser Chemiker die Anwendung von Salpetersäure statt des Salpeters ein. Auf Gay-Lussac's Angaben bauend, schob nun John Glover den Glover'schen Thurm in die Vorrichtung der Schwefelsäurefabrikation ein, wodurch die mit nitrosen Gasen geschwängerte Schwefelsäure denitrificirt und diese Nitrirgase mit dem aus dem Röstofen hervortretenden Schwefligsäureanhydrid vermischt werden, dieselben in Schwefelsäure verwandelnd.

Seit zwei Jahrhunderten wird die rauchende Schwefelsäure, das Nordhäuser Vitriolöl, in Nordhausen (Reg.-Bez. Erfurt) fabrikmässig dargestellt. Die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids in fester Form, sowie der Pyroschwefelsäure in fester Form wurde in den 70er Jahren durch Cl. Winter in Freiberg und durch Messel und Squire bei London eingeleitet.

Seit dem Jahre 1840 verwendete man im Harze und am Rheine die Schwefligsäure aus der Röstung der verschiedenen Metallkiese zur Schwefelsäuredarstellung (metallurgische Schwefelsäure). Gegenwärtig wird auch der Schwefelabfall aus den Sodarückständen und der Leuchtgasreinigung zur Schwefelsäurefabrikation benutzt.

R. Weber, Cl. Winkler, Fr. Kuhlmann, Bode, R. Hasenclever, Lunge und andere Chemiker haben die Schwefelsäurefabrikation in den letzten Jahrzehnten wesentlich gefördert.

Man vergl. auch Geschichtliches unter *Acid. sulfuric. dilutum.*

Vorkommen in der Natur. Die Schwefelsäure kommt nur selten frei und alsdann als Produkt vulkanischer Thätigkeit, an Basen gebunden aber in grossen Mengen in der Natur vor, z. B. in Gyps, Alaunstein, Vitriol. In der Grafschaft Tenessee in Nordamerika giebt es saure Quellen, welche freie Schwefelsäure enthalten. Der am Puracé-Vulkan in den Anden Südamerikas entspringende Essigfluss, Rio-Vinagre, enthält in seinem Wasser nach Boussingault 0,111 Proc. freie Schwefelsäure und 0,091 Proc. freie Salzsäure, und soll diese Quelle täglich 38 000 kg Schwefelsäure zu Tage fördern. Eine am Vulkan Paramo de Ruiz in Neu-Granada entspringende Quelle soll sogar 5 Proc. Schwefelsäure enthalten. Im Thierreich hat man sie frei (neben 0,4 Proc. freier Salzsäure zu 2,7 Proc.) im Secret der Speicheldrüsen und des Magens des *Dolium Galea*, einer Sicilianischen Schneckenart, und in den Speicheldrüsen einiger anderer Gasteropoden aufgefunden.

Schwefelsäure-Sorten des Handels. Man unterscheidet folgende Sorten:

1. Rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl, *Acidum sulfuricum fumans*, eine Schwefelsäure (H_2SO_4), welche Schwefelsäureanhydrid (SO_3) in Lösung enthält.
2. Trocknes oder festes Vitriolöl, Schwefelsäureanhydrid (SO_3) mit wenig Schwefelsäure (H_2SO_4).
3. Gewöhnliche oder Englische Schwefelsäure, sog. Vitriolöl, *Acidum sulfuricum crudum*, mit ca. 92 Proc. Schwefelsäuregehalt a) arsenhaltig, b) arsenfrei (enthält zuweilen noch unbedeutende Spuren Arsen).
4. Reine oder concentrirte Schwefelsäure. Spez. Gew. 1,836 bis 1,840. Diese 94—98 Proc. H_2SO_4 enthaltende Säure hat das Arzneibuch unter dem einfachen Namen *Acidum sulfuricum* recipirt.

Die **Darstellung** reiner Schwefelsäure aus der rohen, sog. englischen, erfordert viele Sorgfalt. Von den in der rohen Säure enthaltenen Verunreinigungen verbleiben bei der Destillation die nichtflüchtigen, z. B. Bleisulfat, Erdsulfate u. s. w. im Destillationsrückstande.

Von den flüchtigen Verunreinigungen gehen die Oxyde und Säuren des Stickstoffs, Schweflige Säure und Chlorwasserstoff mit den ersten Theilen, jedenfalls aber mit der ersten Hälfte des Destillats über, Arsenige Säure dagegen begleitet das Destillat von Anfang bis zu Ende.

Deswegen ist die Entfernung etwa gegenwärtigen Arsens die erste Bedingung zur Darstellung reiner Schwefelsäure.

In der Regel scheidet man das Arsen als Arsentrisulfid As_2S_3 ab. In Frankreich setzt man zu diesem Zwecke der Kammersäure direct Schwefelbaryum, BaS zu, wobei als Nebenproduct Baryumsulfat, $BaSO_4$ (Permanentweiss, Blanc-fixe) gewonnen wird:

$$BaS + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S \quad \text{und} \quad As_2O_3 + 3H_2S = 3H_2O + As_2S_3.$$

In Deutschland behandelt man die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoff, welcher aus Schwefeleisen und Schwefelsäure dargestellt wird. Die bei der Entwickelung des Schwefelwasserstoffes sich ergebenden Rückstände werden auf Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$ verarbeitet. Um die Schwefelsäure in möglichst innige Berührung mit dem Schwefelwasserstoff zu bringen, lässt man sie in Freiberg, nach Gerstenhöfer, in einem Fällthurm niederrieseln, welcher von oben nach unten mit 24 Reihen dachförmig gebogener Bleibleche ausgesetzt ist. Die Bleche sind am Rande ausgezackt, so dass die Schwefelsäure thatsächlich in Tropfen von einem Bleche auf's andere fällt. Das Schwefelwasserstoffgas tritt von unten in den Fällthurm ein. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure wird später in Filtrirkästen durch Chamotte, Quarz und Bleisiebe filtrirt und so vom Schwefelarsen befreit, welches (Königsgelb) als Nebenprodukt verwerthet wird.

Bewährt hat sich in der Praxis auch die Reinigung nach Thorn, welche darin besteht, dass man die auf 70—80° erwärmte Kammersäure mit (etwa ½ Proc.) Natriumthiosulfat behandelt, worauf sich das Arsen als gelbes Arsen-

trisulfid ausscheidet, welches sich in gelben, auf der Säure schwimmenden Flocken absetzt:

$$As_2O_3 + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{3Na_2S_2O_3} = \underset{\text{Arsentrisulfid.}}{As_2S_3} + 3Na_2SO_4$$

Selbstverständlich wird bei diesen, mit Schwefelwasserstoff arbeitenden Verfahren mit dem Arsen auch zugleich die Hauptmenge des Bleies in Form von Bleisulfid (Schwefelblei) abgeschieden.

Von anderen, weniger zu empfehlenden Verfahren, die Schwefelsäure von Arsen zu reinigen, seien nachfolgende erwähnt.

a) Entfernung des Arsens als flüchtiges Arsentrichlorid (Arsenchlorür), $AsCl_3$. Dasselbe setzt voraus, dass alles Arsen als Arsenige Säure vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so muss die etwa vorhandene Arsensäure zu Arseniger Säure reduzirt werden. Die verschiedenen Vorschläge beabsichtigen ihren Zweck in nachfolgender Weise zu erreichen:

Erhitzen der Schwefelsäure mit Bleichlorid, oder mit Kochsalz (Otto) oder mit Baryumchlorid (Gräger) oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Schwefelsäure (Buchner). — Ist in der Schwefelsäure Arsensäure enthalten, so wird diese dadurch zu Arseniger Säure reduzirt, dass man der heissen Schwefelsäure Kohlenstaub zufügt und so Entstehung von Schwefliger Säure, SO_2, veranlasst.

Diese auf der Abscheidung des Arsens als flüchtiges Arsentrichlorid beruhenden Methoden kranken an dem Uebelstande, dass sie nicht mit der nöthigen Sicherheit das Arsen gänzlich herausschaffen, auch ausserordentlich umständlich sind.

b) Ueberführung des Arsens in Arsensäure. Da Arsensäure nicht flüchtig ist, so müsste man eigentlich Schwefelsäure von Arsensäure bequem auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit trennen können. Zu diesem Zwecke versetzt man die erhitzte Schwefelsäure mit 0,3—0,4 Proc. Mangansuperoxyd (Braunstein MnO_2) und destillirt dann ab. Indessen führt diese Methode doch nicht zu dem erstrebten Ziele, denn in Folge eintretender Dissociation der Arsensäure gehen kleine Mengen von Arsen doch stets in das Destillat über. Das am meisten zu empfehlende Verfahren ist für Arbeiten im kleineren Massstabe immer das Entarseniren durch Schwefelwasserstoff. Zu diesem Zwecke verdünnt man die rohe Säure etwa mit $^1/_8$ Th. Wasser, sättigt sie mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgase, lässt 1—2 Tage an einem warmen Orte gut absetzen und filtrirt alsdann die klare Flüssigkeit durch Glaswolle.

Die Entfernung vorhandener Stickoxyde und Säuren des Stickstoffes bietet Schwierigkeiten nicht. Nach Pelouze fügt man der Schwefelsäure $^1/_2$ Proc. Ammoniumsulfat zu. Beim Erhitzen wirken die Stickoxyde auf das Ammoniumsulfat unter Bildung von Stickstoff ein. Natürlich darf man auch nicht zu viel Ammoniumsulfat zusetzen, sonst könnte das Destillat ammoniakhaltig werden:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{6NO} = \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{5N_2}$$

Enthält eine Schwefelsäure Stickstoffoxyde, so kann sie auch kaum mit Schwefliger Säure verunreinigt sein. Im Uebrigen führt man etwa vorhandene Schweflige Säure durch einen geringen Zusatz von Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat in Schwefelsäure über.

Die auf diese oder jene Weise von den Verunreinigungen mit Arsen, Schwefligsäure, den Stickstoffoxyden befreite, wenig verdünnte, durch Absetzenlassen und Filtration geklärte Säure wird der Destillation unterworfen.

Der physikalische Vorgang bei der Destillation der rohen conc. Schwefelsäure bedarf einiger Erläuterungen, damit die Destillation ohne Störung und Gefahr verlaufe, nämlich in den Fällen, in welchen Destillationsgefässe aus Platina nicht zu Gebote stehen. Die Schwefelsäure hat ähnlich wie das Wasser die Eigenthümlichkeit, in Glasgefässen stossend zu kochen, in Folge einer beharrlichen Adhäsion der Säuredampfblasen an der Glaswandung. Andererseits enthält die rohe Schwefelsäure bis zu 0,2 Proc.

Bleisulfat, welches in der conc. Säure gelöst ist und auch durch die heisse kochende Schwefelsäure leicht in Lösung erhalten bleibt; ist aber mehr als $^2/_3$ der Säure abdestillirt, so scheidet sich Bleisulfat ab, setzt sich am Boden der Retorte an und verursacht durch Ueberhitzung ein Stossen der kochenden Säure, das oft einen hohen Grad von Heftigkeit annimmt und die Retorte ernstlich bedroht.

Da diese Bleisulfatabscheidung sich aus erklärlichen Gründen vorzugsweise an der tiefsten Stelle des Retortenbodens ansammelt und von hier aus das Stossen ausgeht, so ist die Erhitzung so einzurichten, dass die Heizung mehr auf die Seitenwand der Retorte gerichtet ist. Da ein augenblicklicher Stillstand der Destillation der Ansammlung des abgeschiedenen Bleisulfats am Boden förderlich ist, und dann bei Wiedereinleitung der Destillation das stossende Kochen um so heftiger auftritt, so muss eine einmal begonnene Destillation, um die ausgeschiedenen Bleisulfatpartikel in ungestörter Bewegung in der siedenden Flüssigkeit zu erhalten, ununterbrochen fortgeführt werden. Hieraus ergeben sich also folgende, bei der Destillation zu beobachtende Regeln:

1. Die Retorte in der Weise zu heizen, dass die Erhitzung von den Seiten und nicht von der Mitte des Bodens aus stattfindet.
2. Vermeidung einer Unterbrechung des Siedens, also eine regelmässig unterhaltene Heizung.
3. Die Destillation abzubrechen, sobald das stossende Kochen zu heftig wird.

Wie aus dem Vorbemerkten zum Theil hervorgeht, sehen wir von einer Destillation über freiem Feuer gänzlich ab und warnen einen Jeden, sie bei Verarbeitung grösserer Mengen Säure zu versuchen, denn sie bietet dem Arbeitenden nicht die genügende Sicherheit. Die Heizung im Sandbade verlangt nur eine etwas grössere Menge Heizmaterial, welches hier aus Steinkohlen und bei gutziehendem Ofen aus Koks und Steinkohlen besteht.

Die Retorte, welche zur Anwendung kommen soll, erfordert eine besondere Prüfung. Da der Siedepunkt der Schwefelsäure bei ungefähr 327° liegt, so hat das Glas der Retorte eine bedeutende Hitze auszuhalten, und es ist aus physikalischen Gründen eine Bedingung, dass die Glasstärke der Retorte durchweg eine möglichst gleichmässige sei. Weil bei Tubulatretorten diese Bedingung sich nur selten erfüllt, so ist es hier rathsam, eine nicht tubulirte Retorte zu verwenden. Ferner ist es auch rathsam, eine Retorte zu wählen, mit welcher man bereits Destillationen ausführte, z. B. Salpetersäure-Rektifikationen. Eine solche gebrauchte Retorte bietet immer eine gewisse Garantie für ihre Brauchbarkeit. Retorten aus grünem Glase halten selten eine Schwefelsäuredestillation aus, weisses Glas wird oft in der Hitze mehr als nöthig weich, dagegen erwies sich uns das halbweisse Glas besonders dauerhaft. Die Wandung des Retortenbauches darf weder zu dick, noch zu dünn sein, niemals darf aber der Boden der Retorte im Glase stärker als die Wandung sein.

In Betreff der Menge der zu rektificirenden Schwefelsäure ist zu warnen, sie zu gross zu nehmen, jedoch muss man sich auch nach der Grösse der Retorte und der Sandkapelle richten. Mengen von 4—6 kg sind passend und mit Leichtigkeit zu verarbeiten. Die Retorte füllt man soweit an, dass das Niveau der Flüssigkeit noch 3—4 cm unter dem Schnabelansatze liegt. Man hat wohl zu erwägen, dass 15 Volume concentrirter Schwefelsäure in der Destillationshitze sich auf circa 16 Volume ausdehnen.

Um das vorhin erwähnte stossende Kochen der Schwefelsäure auf das geringste oder erträglichste Maass zurückzuführen, ist eines Theils die Beseitigung des Bleisulfats, so weit sich diese erreichen lässt, erforderlich, anderen Theils die Gegenwart von Substanzen in der kochenden Flüssigkeit zweckmässig, welche entweder gute Wärmeleiter sind oder die Bildung grosser Dampfblasen verhindern, zugleich aber durch die Säure nicht angegriffen werden. Man hat daher empfohlen, viel Platinblechschnitzel oder gewundenen Platindraht in die Retorte zu geben. Da jedoch solche Platinblechschnitzel gewöhnlich garnicht, Platindraht immer nur in unzureichender Menge zur Verfügung stehen, so hat man Quarz, Glas, Kiessand in erbsen- und linsengrossen Stückchen als Surrogat versucht und zwar mit einigem Erfolge. Raoult empfahl für denselben Zweck Retortenkohle, den bei der Leuchtgasfabrikation verbleibenden Rückstand in den Retorten. Wenngleich diese Kohle wenig angegriffen wird, so liegt keine Erklärung ihrer Wirkung vor. Hat man weder Platin noch Quarz zur Hand, so empfehlen sich kleine, enge, reine Reagircylinder, welche am Boden durchlöchert oder welche halb durchbrochen sind, genug, welche immer noch eine Röhre bilden. Von diesen Trümmern, welche sehr rein sein müssen, gebe man wenigstens soviel in die bereits mit einem Theile der Säure beschickte Retorte, dass sie $^2/_3$ des ganzen zu destillirenden Säurevolums einnehmen.

Unter Beachtung der vorerwähnten Vorsichtsmaassregeln kann man ohne Bedenken an die Rektification der rohen Säure aus Glasgefässen herantreten.

Die rohe Englische Schwefelsäure, aus welcher etwa vorhandene Schwefligsäure und Arsen beseitigt sind, und welche durch Verdünnung mit $^1/_8$ Vol. Wasser und Absetzenlassen von der grössten Menge Bleisulfat befreit ist, giesst man in die aufgerichtete, auf einem Strohkranze stehende, nicht tubulirte Retorte mit Hilfe eines Glasrohres, dem man einen Trichter aufgesetzt hat. Eine Person hält das Glasrohr, eine andere besorgt das Eingiessen. Nach dem Eingiessen lässt man die Säure aus dem Glasrohre gut abtropfen und zieht dieses behutsam zurück, so dass ein Benetzen des Retortenschnabels mit der Säure nicht stattfinden kann. Bei Anwendung von Quarz oder Platinschnitzeln schüttet man diese vor der Säure in die Retorte. Dann legt man eine ca. 1,3 cm dicke Schicht Asbest als schlechten Wärmeleiter in einer Ausdehnung von 3—4 cm auf den Grund der Kapelle, setzt die Retorte darauf und lässt sie, während man die Retorte in der nöthigen Lage hält, von einer anderen Person mit trocknem Sande umschütten, häuft den Sand so hoch, als angeht, um die Retorte an und bedeckt die Kapelle mit einer irdenen Schüssel. Wenn Form der Kapelle und Grösse der Retorte es zulassen, so ist es sogar zweckmässig, auch die obere Retortenwölbung mit Sand zu bedecken, so dass die Retorte ganz und gar von Sand bedeckt ist. Hierbei ist zu beobachten, dass die Sandschicht, welche den unteren Retortenbauch umgiebt, möglichst dünn, höchstens 1,5 cm dick sein soll. Hat man eine öftere Wiederholung der Schwefelsäuredestillation in Aussicht genommen, so wird man gut thun, sich eine passende Kapelle aus Schwarzblech (*a*), wie solche in folgender Abbildung (Seite 158) angegeben ist, anfertigen zu lassen. Die konische Verengung des unteren Theiles (*g*) dieser Kapelle ist willkommen, weil sie hier eine sehr dünne Sandschicht möglich macht und dadurch das Erhitzen von den Seiten aus erleichtert. Die Retortenwölbung oder die Kapelle bedeckt man mit einem irdenen Topfe, dessen Rand man da, wo der Schnabel der Retorte hervortritt, mittels einer Drahtzange mit einer passenden Auslückung versehen hat. Der Kapellenrand liegt auf einem Eisenringe mit 3 oder 4 Stäben (*e*) zum Zweck der Stellung der Kapelle auf einen Windofen, in welchem die Heizung durch Holzkohlen unterhalten wird. Um die Hitze von dem Retortenschnabel abzuhalten, legt man demselben einen Thonscherben oder ein Dachziegelstück (*c*) unter. Ein Kolben wird nun ohne Lutum vorgelegt, jedoch möglichst so, dass der Retortenschnabel mindestens bis an oder in den Bauch des Kolbens hinabreicht.

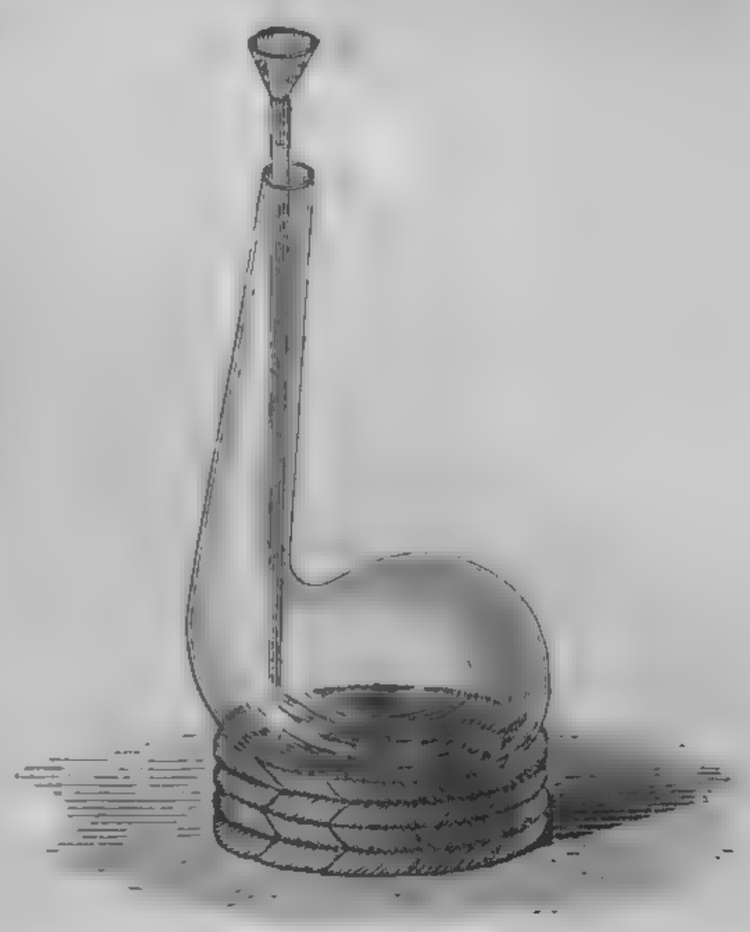


Fig. 35.

Nachdem die Destillationsvorrichtung in einer der besprochenen Weisen geordnet ist, beginnt man mit der Feuerung. Der Retorteninhalt geräth zuerst in leichtes Sieden und Wasserdämpfe, begleitet von wenig verdünnter Schwefelsäure und salpetrigen Dämpfen, treten in die Vorlage, welche man deshalb mit kaltem Wasser abkühlt. Sobald die Wasserdämpfe nicht mehr auftreten, was man erkennt, wenn man die Vorlage an der oberen Wölbung mit einem kalten feuchten Tuche berührt, und dadurch an der Innenseite der abgekühlten Fläche keine Verdichtung von Feuchtigkeit stattfindet, hat die Schwefelsäure ziemlich den Concentrationspunkt erreicht, wo sie bei 325—327° als Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 siedet, bez. überdestillirt. Dieser Punkt ist überhaupt nahe, wenn sich ungefähr $^1/_6$ von dem Volum der eingelegten, nach der oben gegebenen Vorschrift verdünnten Schwefelsäure in der Vorlage angesammelt hat. Nun nimmt eine Person die Vorlage ab und eine andere legt sogleich eine leere, trockene, nicht zu kalte und nicht zu kleine Vorlage an. Die destillirende Schwefelsäure fliesst jetzt in einzelnen Tropfen aus dem Retortenschnabel in die Vorlage, welche kaum einer Abkühlung bedarf. Nur in dem Falle, wenn die Vorlage sich mit weisslichem Dampfe füllen sollte, legt man auf die obere Wölbung der Vorlage ein feuchtes Tuch, auf welches man kaltes Wasser tropfenweise auffallen lässt. Hierbei sorge man aber auch, dass das von dem Kühltuche abfliessende Wasser nicht an der Kolbenwandung dahin abfliesst, wo im Innern der aus dem Retortenschnabel abfallende Schwefelsäuretropfen auffällt. Dieser Tropfen hat immer noch eine Temperatur von mindestens 200° und in Folge einer Abkühlung des Glases von aussen kann sehr leicht ein Springen desselben an dieser Stelle stattfinden. Es empfiehlt sich, die Vorlage mit etwas reiner Schwefelsäure zu beschicken, damit der heisse Tropfen in diese kalte Schwefelsäure niederfalle und abgekühlt werde.

In kalter Jahreszeit ist die Luftkühlung gewöhnlich ausreichend zur Verdichtung der Schwefelsäuredämpfe.

Bei gleichmässig unterhaltener Feuerung destillirt man so lange, bis in der Vorlage von 10 Th. in Arbeit genommener roher Schwefelsäure 8 Th. angesammelt sind, oder bis das später eintretende Stossen in der Retorte zu heftig wird. Damit nicht in Folge der Erschütterung, welche die Retorte hierbei erleidet, der Retortenschnabel gegen den Hals der Kolbenvorlage schlage und auf diese Weise die Vorlage gefährde, ist es sehr zweckmässig, ein Paar Stücke welliggebogenes Platinblech zwischen Retortenschnabel und Kolbenhalsmündung einzuschieben und damit eine direkte Berührung beider Glasflächen zu verhindern.

Wenn trotz aller Vorsicht in der Zusammenstellung des Apparates und in der Leitung der Destillation dennoch der Fall eintreten sollte, dass die Retorte springt und in Folge dessen plötzlich aus der Kapelle Dämpfe hervortreten, so giesse man das Feuer unter der Kapelle aus. Wenn aber die Dämpfe sehr mächtig sind, so ist es das Klügste, sich so schnell als möglich zu entfernen, die Thür des Laboratoriums aufzulassen, die Fenster von aussen aufzustossen und den Apparat seinem Schicksale zu überlassen, auch verhindere man die Annäherung jeder anderen Person. Die Dämpfe sind für die Lungen sehr schädlich.

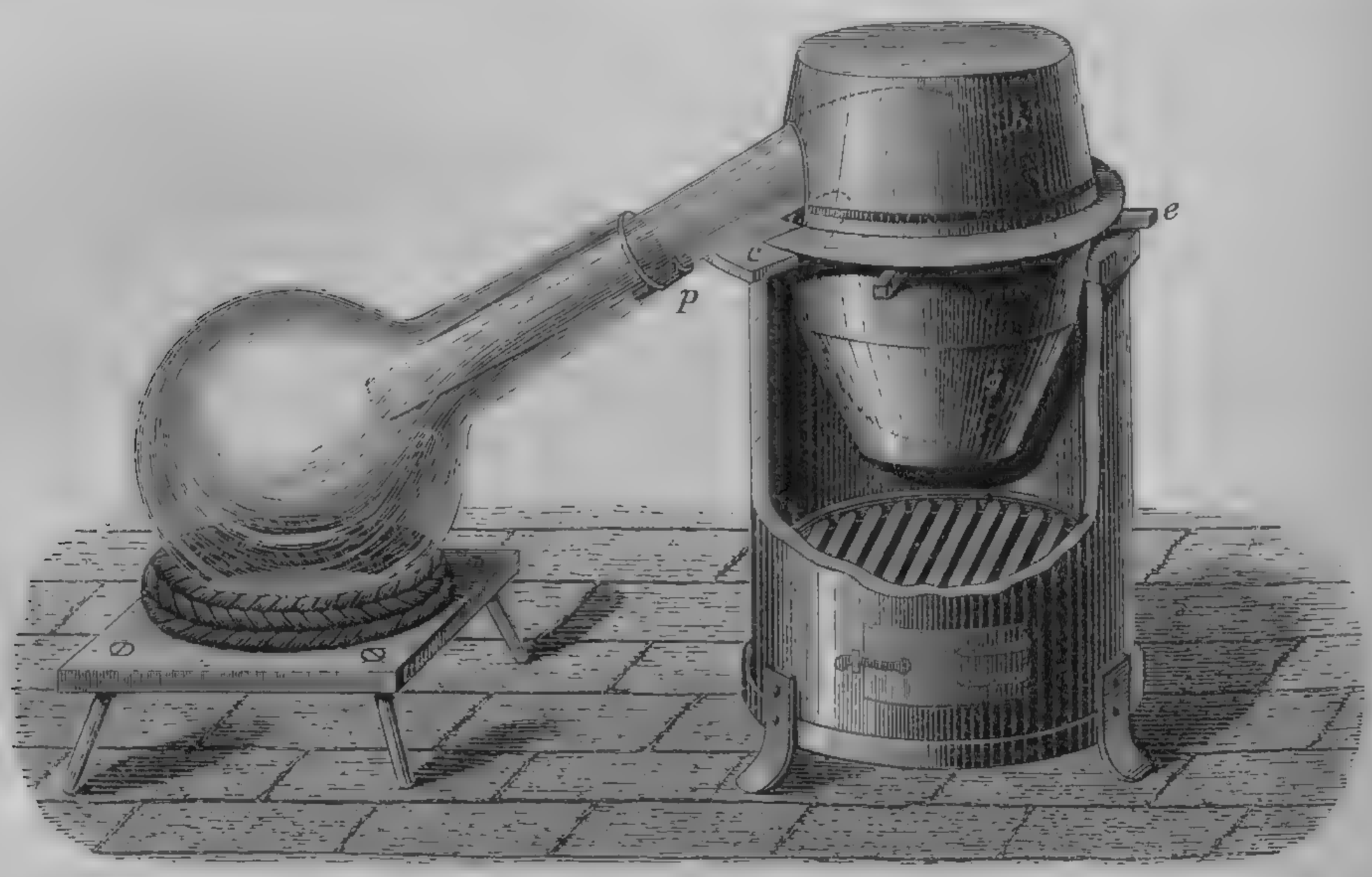


Fig. 36. Vorrichtung zur Rectification der Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die (reine) Schwefelsäure des Arzneibuches soll ein spez. Gewicht von 1,836—1,840 haben und enthält daher 94—98 Proc. Schwefelsäurehydrat und 6—2 Proc. Wasser. Absolut 100 procentige Schwefelsäure nämlich lässt sich wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieses Körpers weder durch Eindampfen noch durch Destilliren gewinnen und die bisher bei diesen Operationen erhaltene, höchst concentrirte Schwefelsäure mit einem spez. Gewicht 1,842, welche in der Regel als 100 procentig angesprochen wird, enthält immer noch etwa 1,5 Proc. Wasser. Genau wie bei dem sog. *Alkohol absolutus*.

Die (reine) Schwefelsäure des Arzneibuchs bildet des weiteren eine farb- und geruchlose, nicht rauchende, wie ein fettes Oel fliessende, sehr hygroskopische und stark ätzende Flüssigkeit. Wird dieselbe auf etwa 0° abgekühlt, so scheiden sich farblose, prismatische Krystalle von reinem Schwefelsäurehydrat. H_2SO_4 ab, welche bei + 10,5° schmelzen, aber, einmal geschmolzen, selbst unter 0° abgekühlt werden können, ohne zu erstarren.

Wird die wasserfreie Schwefelsäure H_2SO_4 erhitzt, so beginnt sie oberhalb 30° zu rauchen, indem sie eine Zersetzung in Wasser und Schwefelsäureanhydrid erleidet. Diese Zersetzung nimmt mit der Temperatur zu; bei 338°

aber kocht sie und dabei geht soviel Schwefelsäureanhydrid weg (das Wasser bleibt bei der Schwefelsäure), dass der Rückstand 98,4—98,8 Proc. wasserfreie Schwefelsäure enthält, welche nun unverändert übergeht.

Dieser Punkt wird immer erreicht, gleichgültig, ob man eine verdünnte Schwefelsäure destillirt oder eine solche, welche viel Schwefelsäureanhydrid in Lösung hält. Der Dampf der Schwefelsäure zerfällt beim Erhitzen auf 440° vollständig in Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) und Wasser: $H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$. Bei noch weiterem Erhitzen zerfällt das gebildete Schwefeltrioxyd in Sauerstoff und in Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) $SO_3 = SO_2 + O$. Die concent. Schwefelsäure zieht begierig Wasser an; aus diesem Grunde benutzt man concent. Schwefelsäure zum Trocknen von Gasen und Dämpfen z. B. H_2, CO_2, Cl_2, O_2, N_2, HCl, welche mit der Säure nicht besonders leicht in Reaktion treten. Aus demselben Grunde benutzt man concent. Schwefelsäure auch zum Füllen von Exsiccatoren, d. h. Vorrichtungen zum Austrocknen wasserhaltiger Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. Aber die Begierde, Wasser aufzunehmen, ist bei der Schwefelsäure so gross, dass sie die Elemente des Wassers sogar aus festgefügten Verbindungen abspaltet. Am augenscheinlichsten zeigt sich dies bei der Einwirkung der concent. Schwefelsäure auf Kohlehydrate. Die letzteren können bekanntlich als aus Kohlenstoff und Wasser (daher der Name „Kohlehydrate“) bestehend aufgefasst werden. Wirkt nun concent. Schwefelsäure auf Kohlehydrate ein, so trennt sie das Wasser von dem Kohlenstoff. Man sagt daher, die Kohlehydrate Holz, Zucker, Stärke, Gummi u. s. w. werden von concent. Schwefelsäure verkohlt.

Wird concent. Schwefelsäure mit Wasser gemischt, so tritt beträchtliche Temperaturerhöhung ein, indem Wasser chemisch gebunden wird. Die stärkste Temperaturerhöhung entspricht der Bildung eines Hydrates $H_2SO_4 + 2H_2O$ und und findet statt, wenn 100 Th. Schwefelsäure mit 38 Th. Wasser gemischt werden. Die Temperatur eines solchen Gemisches steigt bis auf 125°, also über den Siedepunkt des Wassers hinaus.

Würde man nun beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser in der Weise verfahren, dass man das Wasser in die Schwefelsäure gösse, so würde ein Theil des zugesetzten Wassers in Dampfform verwandelt werden und der Wasserdampf würde die Schwefelsäure zum Theil aus dem Gefäss hinausschleudern. Es ist daher beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser stets so zu verfahren, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter Umrühren in das Wasser eingiesst. Hat sich erst einmal das erwähnte Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ gebildet, so tritt eine weitere Erhitzung auf Zusatz von Wasser nicht mehr ein.

Das hier für das Mischen von Schwefelsäure mit Wasser Gesagte gilt auch — wegen des niederen Siedepunktes des Weingeistes sogar in noch stärkerem Grade — für das Mischen von Weingeist mit Schwefelsäure.

Ihrem chemischen Charakter nach ist die Schwefelsäure eine zweibasische Säure und zwar die stärkste unter den Mineralsäuren, da sie in wässriger Lösung[1]) alle übrigen bekannten Säuren aus ihren Salzen abscheidet. Ihre nähere Zusammensetzung wird durch die Formel

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \text{ oder } HO—S—O—O—OH$$

zur Anschauung gebracht, welche die Zweibasicität durch das Vorhandensein von 2 Hydroxylgruppen erklärt.

Die Salze der Schwefelsäure heissen Sulfate und zwar sind zu unterscheiden die primären oder sauren Sulfate, auch Bi- (oder Di-) sulfate genannt, und die secundären oder neutralen Sulfate, welche auch Sulfate schlechthin heissen. Ihre Formeln sind:

---

[1]) Bei Glühhitze wird die Schwefelsäure durch einige sonst schwächere Säuren, z. B. Kieselsäure, Borsäure, ausgetrieben.

$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OM \end{matrix}$ primäres oder saures Sulfat

$SO_2 < \begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}$ secundäres oder neutrales Sulfat

wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet.

Die secundären Sulfate sind mit Ausnahme von Calcium-, Strontium-, Baryum- und Bleisulfat in Wasser ziemlich leicht löslich und beim schwachen Glühen beständig. Sie reagiren gegen Lackmusfarbstoff im Allgemeinen neutral; doch giebt es auch secundäre (neutrale) Sulfate, welche blauen Lackmusfarbstoff röthen, wie z. B. Kupfersulfat und Zinksulfat.

Die primären Sulfate, von denen übrigens nur die der Alkalien gut gekannt sind, reagiren sauer. Diejenigen der Alkalien gehen beim Glühen unter Wasserverlust in pyroschwefelsaure Salze über, z. B.:

$$2\,SO_4HK = H_2O + K_2S_2O_7$$

primäres Kaliumsulfat — pyroschwefelsaures Kalium.

Mit Alkoholen bildet die Schwefelsäure auch 2 Reihen von Aethern (Estern), z. B.:

$SO_4 < \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$ saurer schwefelsaurer Aethyläther oder Aethylschwefelsäure

$SO_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ neutraler schwefelsaurer Aethyläther.

Auf die Derivate des Benzols wirkt die Schwefelsäure substituirend, indem unter Wasseraustritt die Sulfogruppe — SO_3H in die betreffenden Verbindungen eintritt. So entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol die Phenolsulfosäuren:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ SO_3H \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}$$

Phenol — Schwefelsäure — Phenolsulfosäure.

In der organischen Chemie wird die concentrirte Schwefelsäure sehr häufig auf Grund ihrer wasserentziehenden Eigenschaften als Condensationsmittel angewendet, z. B. bei der Darstellung der Aether aus den Alkoholen.

Oxydirende Eigenschaften hat die Schwefelsäure im Allgemeinen nicht. Sie löst allerdings einige Metalle, z. B. Eisen, Zink. Erfolgt die Auflösung in verdünnter wässriger Lösung und in der Kälte, so geht Wasserstoffentwickelung nebenher:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Zink — Zinksulfat — Wasserstoff.

Einige Metalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber sind in kalter verdünnter Schwefelsäure unlöslich und nur in concentrirter heisser Schwefelsäure löslich, und in diesem Falle könnte man von einer indirekten Oxydationswirkung der Schwefelsäure sprechen. Der Auflösungsvorgang spielt sich alsdann nämlich in der Weise ab, dass ein Theil der Schwefelsäure zunächst in Schwefeldioxyd (Schweflige Säure), Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, dass der in Freiheit gesetzte Sauerstoff das Metall oxydirt und das gebildete Oxyd sich nun in einem andern Theil der Schwefelsäure löst, z. B.:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + CuSO_4$$

Kupfer — Kupfersulfat.

Von Reaktionen sind folgende zu merken:

1. Lösungen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen geben mit Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, der in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

2. Lösungen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen geben mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, der in Natronlauge oder auch in basisch-weinsaurem Ammon löslich ist.

3. Freie Schwefelsäure erkennt man durch Eindampfen der betreffenden Flüssigkeit mit einem Körnchen Zucker auf dem Wasserbade. Bei Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt Verkohlung des Zuckers.

4. Unlösliche Sulfate müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium aufgeschlossen werden.

Oxyde und Säuren des Schwefels.

Oxyde		Säuren	
		H_2SO_2	Monothionige oder Hydroschweflige Säure
SO_2	Schwefeldioxyd	H_2SO_3	Schweflige Säure
SO_3	Schwefeltrioxyd	H_2SO_4	Schwefelsäure
		$H_2S_2O_3$	Thioschwefelsäure
		$H_2S_2O_7$	Pyroschwefelsäure
		$H_2S_2O_6$	Dithionsäure
		$H_2S_3O_6$	Trithionsäure
		$H_2S_4O_6$	Tetrathionsäure.

H_2SO_2 Hydroschweflige Säure entsteht durch Einwirkung von Zink auf Schweflige Säure, wobei der sich bildende Wasserstoff reducirend wirkt:

$$H_2SO_3 + H_2 = H_2O + H_2SO_2.$$

Wirkt stark bleichend.

SO_2 Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid bildet sich durch Verbrennen des Schwefels an der Luft, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer, Silber, Quecksilber oder Kohle. Stechend riechendes Gas, wirkt reducirend und bleichend.

H_2SO_3 Schweflige Säure ist als solche nicht bekannt, wahrscheinlich aber in einer wässrigen Auflösung von Schwefligsäureanhydrid enthalten. Wirkt bleichend und reducirend. So reducirt sie z. B. Chromsäure zu Chromoxyd, Uebermangansäure zu Manganoxydul, bleicht viele Farbstoffe, z. B. diejenigen der Kirschen und Blaubeeren.

SO_3 Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid entsteht durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure, ferner durch Ueberleiten von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über glühenden platinirten Asbest. Farblose Prismen. Löst sich in Wasser zu Schwefelsäure.

H_2SO_4 Schwefelsäure, die hier besprochene Säure.

$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure, Unterschweflige Säure, nur in Form von Salzen bekannt. S. *Natr. thiosulfuricum.*

$H_2S_2O_7$ Pyroschwefelsäure, Dischwefelsäure ist in der rauchenden Schwefelsäure enthalten und entsteht durch Verbinden von Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid $SO_4H_2 + SO_3 = S_2O_7H_2$, geht mit Wasser wieder in Schwefelsäure über und unterscheidet sich von der letzteren analytisch nicht.

$S_2O_6H_2$ Dithionsäure, in Lösung und in Form von Salzen bekannt; das Mangansalz entsteht durch Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Schweflige Säure.

$$4\,SO_2 + 3\,MnO_2 = MnS_2O_6 + 2\,MnSO_4$$

Mangandithionat.

$H_2S_3O_6$ Trithionsäure, in Lösung und in Form von Salzen bekannt. Entsteht durch Auflösen von Schwefel in Kaliumdisulfit:

$$6\,[KHSO_3] + 2\,S = 2\,K_2S_3O_6 + 3\,H_2O + K_2S_2O_3$$

Kaliumdisulfit — Kaliumtrithionat — Kaliumthiosulfat.

$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure, in Lösung und in Form von Salzen bekannt.

Das Natriumtetrathionat entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat.

$$J_2 + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\,\begin{matrix}S_2O_3Na\\S_2O_3Na\end{matrix} = 2\,NaJ + \begin{matrix}S_2O_3Na\\|\\S_2O_3Na\end{matrix}$$

2 Mol. Natriumthiosulfat — Natriumtetrathionat.

$$2\,[Na_2S_2O_3] + 2\,J = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2.$$

Spezifische Gewichte und Aräometergrade (Bé) wässriger Verdünnungen von Schwefelsäure bei 15° C. (Bineau.)

Spez. Gew.	Grade Baumé	Proz. H_2SO_4	Proz. SO_3	Spez. Gew.	Grade Baumé	Proz. H_2SO_4	Proz. SO_3
1,036	5	5,4	4,5	1,514	49	61,1	50,0
1,075	10	10,9	8,9	1,530	50	62,6	51,1
1,116	15	16,3	13,3	1,546	51	63,9	52,2
1,161	20	22,4	18,3	1,563	52	65,4	53,4
1,209	25	28,3	23,1	1,580	53	66,9	54,6
1,262	30	34,8	28,4	1,597	54	68,4	55,8
1,296	33	38,9	31,8	1,615	55	70,0	57,1
1,320	35	41,6	34,0	1,634	56	71,6	58,4
1,332	36	43,0	35,1	1,652	57	73,2	59,7
1,345	37	44,3	36,2	1,671	58	74,7	61,0
1,357	38	45,5	37,2	1,691	59	76,3	62,3
1,370	39	46,9	38,3	1,711	60	78,0	63,6
1,383	40	48,4	39,5	1,732	61	79,8	65,1
1,397	41	49,9	40,7	1,753	62	81,7	66,7
1,410	42	51,2	41,8	1,774	63	83,9	68,5
1,424	43	52,5	42,9	1,796	64	86,3	70,4
1,438	44	54,0	44,1	1,819	65	89,5	73,0
1,453	45	55,4	45,2	1,830	65,5	91,8	74,9
1,468	46	56,9	46,4	1,837	65,8	94,5	77,1
1,483	47	58,2	47,5	1,842	66,0	100 (?)	81,6 (?)
1,498	48	59,6	48,7				

Prüfung[1]). Dieselbe erstreckt sich auf die Ermittelung der Farb- und Geruchlosigkeit, der völligen Flüchtigkeit und des spez. Gewichtes. Von Verunreinigungen wird geprüft auf Arsen, Bleisulfat, Schweflige bez. Salpetrige Säure, Metalle, Chlor, Salpetersäure und Selen.

1. Schwefelsäure sei farblos, geruchlos und beim Erhitzen völlig flüchtig. Diese Probe nimmt man am zweckmässigsten vor durch Verdampfen von etwa 5 ccm Schwefelsäure in einer blanken Platinschale über einer kleinen, regulirbaren Flamme, unter gut wirkendem Abzuge. Die Schwefelsäure giebt anfangs nur etwas Wasser ab, dann aber siedet sie und verwandelt sich in einen schweren, die Athmungsorgane belästigenden Dampf. Der Schaleninhalt färbt sich auch bei der reinsten Schwefelsäure durch Verkohlen des hineinfallenden Staubes dunkel; diese Färbung verschwindet aber zugleich mit der Schwefelsäure, und die Platinschale erscheint blank. Ein glühbeständiger Rückstand würde von Bleisulfat, Arsensäure und dergl. herrühren können, auf deren Anwesenheit zum Theil in späteren Prüfungen Rücksicht genommen wird.

2. Auf Arsen wird mittels der Bettendorf'schen Methode geprüft. Man mischt 1 Vol. Schwefelsäure mit 2 Vol. Wasser, lässt erkalten und fügt nun 1 ccm der so verdünnten Säure zu 3 ccm Zinnchlorürlösung (s. Reagentien). Im Verlaufe von einer Stunde darf sich alsdann weder eine (von Ausscheidung von metallischem Arsen herrührende) braune Färbung, noch viel weniger ein brauner Niederschlag zeigen. Vergl. über diese Prüfung unter *Acidum hydrochloricum*.

3. Schwefelsäure darf, mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnt, auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden. Die Vorsicht, welche das Arzneibuch bei dem Vermischen mit Alkohol empfiehlt, besteht darin, dass man 1 Vol. (10 ccm) Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren zu 5 Vol. (50 ccm) Weingeist zusetzt. Es darf nicht etwa umgekehrt verfahren, d. h. der

[1]) Man beachte, dass die Mehrzahl der Prüfungen in der vorher verdünnten Säure auszuführen sind.

Weingeist zu der Schwefelsäure gegossen werden. In dieser Mischung darf sich auch nach längerer Zeit ein weisser Bodensatz, der aus Bleisulfat bestehen würde, nicht bilden. Bleisulfat nämlich ist in concentrirter Schwefelsäure nicht unbeträchtlich löslich. Unlöslich dagegen ist es in Alkohol, in schwefelsäurehaltigem Alkohol und in verdünnter wässriger Schwefelsäure. Dagegen ist es in reinem Wasser wieder nicht unbeträchtlich löslich. — Die beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure sich regelmässig einstellende Entwickelung von Luftbläschen verwechsele man nicht mit einer Trübung von Bleisulfat. In reiner Schwefelsäure wird sich auch durch den Weingeistzusatz nicht sofort Bleisulfat ausscheiden; daher mache man die endgültige Beobachtung nach 6—12 Stunden der Ruhe. Dass ein entstandener weisser Niederschlag auch wirklich Bleisulfat ist, erkennt man daran, dass derselbe nach dem Abgiessen oder Abfiltriren der überstehenden Flüssigkeit sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel färbt und ferner, dass er in basisch weinsaurem Ammon löslich ist.

4. Man giesst zu 10 ccm Wasser 2 ccm Schwefelsäure und versetzt 10 ccm der erkalteten Mischung mit 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung; die letztere darf nicht sofort entfärbt werden. Eine sofort stattfindende Entfärbung würde auf Verunreinigung durch Schweflige oder Salpetrige Säure hinweisen.

Man mische 20 ccm Wasser mit 1 ccm Schwefelsäure und theile die Mischung in zwei annähernd gleiche Theile. Zu der einen Hälfte setze man 15 ccm Schwefelwasserstoffwasser. Eine dunkle Färbung, welche am besten über einer weissen Unterlage zu beobachten ist, würde Schwermetalle, namentlich Kupfer oder Blei anzeigen. Zu der anderen Hälfte füge man etwas Silbernitratlösung. Eine entstehende weisse Trübung von Silberchlorid würde Anwesenheit von Salzsäure verrathen.

5. Zur Prüfung auf Säuren des Stickstoffs, Salpetersäure und Salpetrige Säure, bringt man in ein Probirglas 1 ccm Ferrosulfatlösung (siehe Reagentien) und lässt mit Hülfe einer engen Pipette, die bis an den Boden des Glases eingesenkt wird, etwa 2 ccm der concentrirten Schwefelsäure zufliessen. Ein an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten auftretender dunkler Ring würde Salpetersäure oder Salpetrige Säure anzeigen. Vergl. über diese Reaktion unter Salpetersäure S. 115.

6. Werden 2 ccm der concentrirten Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, in welchen ein Körnchen Natriumsulfit ($Na_2 SO_3$ = Natrium sulfurosum) gelöst worden ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch, nach dem vorsichtigen Mischen beim Erwärmen, eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen. Das Eintreten dieser Reaktion würde die Anwesenheit von Seleniger Säure $Se O_3 H_2$ oder Selensäure $Se O_4 H_2$ anzeigen. Die Selenige Säure nämlich wird durch Schweflige Säure zu rothem, elementarem Selen

$$H_2 Se O_3 + 2 SO_2 + H_2 O = 2 H_2 SO_4 + Se$$

reduzirt. Unter den angegebenen Bedingungen sollen sich noch $^1/_4$ mgr Seleniger Säure nachweisen lassen. Die Reduktion der Selenigen Säure erfolgt schon in der Kälte, diejenige der Selensäure $Se O_4 H_2$ erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure.

Eine maassanalytische Gehaltsbestimmung ist für die Schwefelsäure nicht vorgesehen, übrigens auch überflüssig, da die Bestimmung des spez. Gewichtes bei einer Säure, welche den gestellten Forderungen entspricht, vollständig genügend ist.

Sollte einmal Schwefelsäure durch Wasseranziehung ein niedrigeres spez. Gewicht angenommen haben, als das Arzneibuch zulässt, so versuche man nicht erst durch Eindampfen in einer Porzellanschale das spez. Gewicht zu erhöhen. Die Schwefelsäure nimmt dabei mehr Wasser auf als sie abgiebt, ausserdem aber färbt sie sich in kurzer Zeit durch Hineinfallen von Staub dunkel. Man kann

sich aber dadurch helfen, dass man entweder etwas Schwefelsäureanhydrid in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, oder dadurch, dass man das Abdampfen in einer vorher mit Schwefelsäure wohl gereinigten Retorte vornimmt.

Aufbewahrung. Die reine Schwefelsäure ist vorsichtig aufzubewahren. Die Aufbewahrungsgefässe sind Glasflaschen mit gutschliessenden Glasstopfen, und ist es zweckmässig, den Hals der Flasche mit der reinen Säure durch Ueberdecken mit einer Glasglocke von der Atmosphäre abzuschliessen, denn die Säure ist nicht nur äusserst hygroskopisch, sie zieht auch begierig das in der Luft befindliche Ammoniak an. Der weissliche Salzbesatz, den man oft an dem Flaschenrande antrifft, ist nichts weiter als Ammoniumsulfat. Beim Ausgiessen der Säure aus dem Standgefäss beachte man die Vorsicht, zuvor die Flasche so zu neigen, dass die Tropfen dünner Säure, welche sich durch Wasseranziehung aus dem beim früheren Ausgiessen der Säure auf dem Flaschenrande hängen gebliebenen Tropfen gebildet haben, abfliessen. Damit verhütet man ein Betropfen der Kleider oder des Receptirtisches und auch das Zurückfliessen der dünnen Säure in die concentrirte.

Dass die Säure vor hineinfallendem Staube oder vor Berührung mit organischen Körpern zu bewahren ist, beachte man, denn sie verkohlt die meisten organischen Stoffe und färbt sich dadurch dunkel.

Hatte man reine Schwefelsäure im Ballon bezogen, so empfiehlt es sich, den Inhalt desselben bald in Flaschen von etwa 5 Litern Fassungsvermögen abzuziehen.

Brandwunden, durch Schwefelsäure erzeugt, sollen nach der Abspülung mit Wasser durch Aufstreichen eines Linimentes von Kalkwasser und Leinöl besonders gut heilen.

Anwendung. Die reine Schwefelsäure ist für den medicinischen innerlichen und äusserlichen Gebrauch bestimmt, wird aber dazu, ausser als Aetzmittel, niemals in concentrirter Form, immer nur in Verdünnung als *Acidum sulfuricum dilutum* oder als *Mixtura sulfurica acida*, verordnet. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Darstellung anderer Arzneimittel und besonders als Reagens. Man vergleiche auch unter *Acidum sulfuricum dilutum*. Wenn der Arzt in einer Mischung für den innerlichen Gebrauch nur *Acidum sulfuricum* verschreiben sollte, so ist stets *dilutum* zu nehmen oder besser Anfrage zu halten.

Eine äusserliche Anwendung findet diese Säure als Aetzmittel, für sich oder mit einem Pulver zu einer Pasta angerührt, z. B. mit *Carbo pulv.* Unverdünnt kann sie nur in einem Glase mit Glasstopfen abgegeben werden.

Acidum sulfuricum crudum.

Rohe Schwefelsäure; Englische Schwefelsäure; Vitriolöl im Kleinhandel; Acidum monothionicum s. sulfuricum Anglicum; Oleum Vitrioli; Acide sulfurique anglais; Huile de vitriol; Esprit de vitriol; Vitriolic acid; Oil of vitriol.

Klare, farblose bis bräunliche Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit, in 100 Theilen mindestens 91 Theile Schwefelsäure enthaltend. Spez. Gewicht nicht unter 1,830.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Darstellung der rohen Schwefelsäure erfolgt ausschliesslich im Fabrikbetriebe. Die sich mit derselben befassenden Etablissements heissen „Schwefelsäurefabriken“ und stehen neuerdings in der Regel mit anderen Betrieben, z. B. mit Sodafabriken, Zinkhütten etc. in Verbindung. Während früher die Schwefelsäure ausschliesslich durch Verbrennen von sizilianischem Schwefel erzeugt wurde, zieht man gegen-

wärtig zur Schwefelsäurefabrikation in sehr ausgiebiger Weise natürlich vorkommende Sulfide: Eisenkiese (Pyrite), Zinkblende heran.

Die **Fabrikation** der Schwefelsäure beruht praktisch auf folgenden Grundgedanken: Das auf irgend eine Weise erzeugte Schwefeldioxyd (d. i. Schwefligsäureanhydrid) SO_2 soll durch den Sauerstoff der Luft in Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) und bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure H_2SO_4 verwandelt werden. Der Luftsauerstoff allein würde diese Verwandlung nur in sehr unvollständigem Maasse und in sehr langer Zeit bewirken, daher wendet man ein Zwischenglied an, welches geeignet ist, diese Oxydation in sehr viel schnellerer Weise zu vermitteln und dabei doch in der Weise, dass in letzter Instanz der Luftsauerstoff es ist, welcher die Oxydation bewirkt. Dieses Zwischenglied ist die Salpetersäure.

Es existiren bekanntlich folgende Oxyde des Stickstoffs, denen wir hier den Stickstoff selbst und das Ammoniak anreihen wollen:

NH_3	N_2	N_2O	$[N_2O_2]$[1]	N_2O_3	$[N_2O_4]$[2]	N_2O_5
Ammoniak	**Stickstoff**	**Stickoxydul**	**Stickoxyd**	**Salpetrigsäure-Anhydrid**	**Untersalpetersäure**	**Salpetersäure-Anhydrid**
sind gegen Luft indifferent			bilden mit Luft gemischt N_2O_4			

Von diesen Oxyden des Stickstoffs ist nun ausser der Salpetersäure die beim Erhitzen von concent. Salpetersäure stets auftretende Untersalpetersäure N_2O_4[3]) oder richtiger das Stickstoffdioxyd NO_2 dasjenige, welches in erster Linie bei der Schwefelsäurebildung betheiligt ist.

Treffen Schwefligsäureanhydrid und Untersalpetersäure unter geeigneten Bedingungen zusammen, so wird — nach der früheren Annahme — das Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäureanhydrid oxydirt, während die Untersalpetersäure zu niederen Oxyden des Stickstoffs (N_2O_3, N_2O_2 u. s. w,) reduzirt wird:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Untersalpetersäure}}{N_2O_4} = \underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid}}{SO_3} + \underset{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}}{N_2O_3}$$

Ging nun die Reduktion von N_2O_4 nur bis zur Bildung von N_2O_2, so kann dieses durch Zutritt von Luftsauerstoff wieder höher, zu N_2O_3, N_2O_4, oxydirt werden, so dass nun das regenerirte N_2O_4 wieder im Stande ist, oxydirend auf die Schweflige Säure zu wirken:

$$\underset{\text{Salpetrigsäure}}{N_2O_3} + O = \underset{\text{Untersalpetersäure.}}{N_2O_4}$$

Wie man sieht, spielt die Salpetersäure, bez. die Untersalpetersäure lediglich die Rolle des Ueberträgers von Luftsauerstoff auf die Schweflige Säure.

Da nun die atmosphärische Luft nur etwa 20 Proc. Sauerstoff enthält, so sind recht erhebliche Volumina Luft nöthig, um die Ueberführung der Schwefligen Säure in Schwefelsäure zu bewirken. Das ist weiter ein Grund dafür, dass die Räume, in denen diese Reaktionen vor sich gehen sollen, recht grosse sein müssen. Diese Forderung hat zu der Einrichtung der sog. Bleikammern geführt, d. h. Räumen, welche von Bleiplatten begrenzt und aussen mit einem Holzgerüst umkleidet sind.

In der folgenden Abbildung ist der Durchschnitt eines Systems von Bleikammern, worin die vorstehenden Processe stattfinden, dargestellt. Die Grösse

---

[1]) N_2O_2 ist als solches nicht bekannt und tritt stets nur als NO auf; $N_2O_2 = 2NO$.

[2]) N_2O_4 dissociirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in $2NO_2$.

[3]) Stickoxyd und Untersalpetersäure sind absichtlich hier mit den verdoppelten Formeln geschrieben, da sich dann die sonst so schwer zu behaltende Reihe der Stickstoffoxyde leicht behält: N_2, N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5.

der Kammern hängt von dem Umfange der Fabrikation der Schwefelsäure ab. Je 20 kg Schwefel, welche innerhalb 24 Stunden zur Verbrennung gelangen, erfordern einen Kammerraum von mindestens 1000 Cubikfuss oder ca. 31 cbm. Bei Anwendung von Schwefelkiesen, bei denen das Metall auch noch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Oxyd übergeht, die Menge des Stickstoffs aus der Luft also sich noch mehr häuft und den Ballast nutzloser Gase in den Kammern vermehrt, muss der Kammerraum um vieles grösser sein. Während 1 kg Schwefel 5280 l Luft (mit 4223 l Stickstoff) erfordert, hat dieselbe Menge Eisenkies (Pyrit FeS_2) 6600 l (in der Praxis über 8000 l) Luft (mit 5277 l Stickstoff) nöthig.

In allen Fällen sind in einer Schwefelsäurefabrik mehrere untereinander verbundene Bleikammern vorhanden, in der Regel drei, von denen alsdann die mittlere einen grösseren Rauminhalt hat wie die beiden endständigen. Wir wollen die Fabrikation zunächst in den einfachsten Grundzügen kennen lernen:

In beistehender Durchschnittszeichnung ist *a* der Schwefelofen, dessen Boden eine Eisenplatte ist, auf welcher der Schwefel durch den Sauerstoff der zuströmenden Luft zu Schwefligsäuregas verbrannt wird. Dieses tritt durch das eiserne Rohr *b* in die Kammer *c* ein, durchmischt sich hier gehörig mit Luft und gelangt in der Richtung der gezeichneten Pfeile dem Luftzuge folgend nach der Kammer *d*, in welcher sich mehrere staffelförmige Gestelle (*z*) aus Steinzeug befinden, auf welche aus dem Gefäss *y* Salpetersäure niedertropft und sich ausbreitet, dem Schwefligsäuregase eine grosse Berührungsfläche darbietend. Es entstehen Schwefelsäure und Untersalpetersäureanhydrid, welches

Fig. 37. Schematische Zeichnung eines Bleikammernsystems.

letztere in die grosse Kammer *e* übertretend durch den einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Dampfkessel *w* erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt und nun mit dem Schwefligsäureanhydrid wiederum den Cyclus von Zersetzungen und Verbindungen durchläuft, aus welchen Schwefelsäure hervorgeht. Die gebildete Schwefelsäure verdichtet sich mit den Wasserdämpfen und sammelt sich am Boden der Bleikammer. Schwefligsäuregas und Stickoxydgas, welche dem Process in der Kammer *e* entgehen, finden in den folgenden Kammern Gelegenheit aufeinander einzuwirken und werden dazu noch mehr angeregt, indem sie aus der Kammer *f* durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir *h* strömend nach der Kammer *g* übertreten, aus welcher die Gase die Abtheilungen des zweiten Reservoirs *i* durchstreichend in den Cylinder *k* übergehen, um hier in die Luft zu entweichen. Dieser Cylinder *k* ist mit Koks, welcher mit Schwefelsäure getränkt ist, gefüllt, wodurch das den Gasen beigemischte Untersalpetersäureanhydrid und Stickoxyd resorbirt und wiederum für die Verwendung in den Kammern nutzbar gemacht werden. Stickstoff als Rest der von Sauerstoff befreiten Luft entweicht mit nur Spuren Untersalpetersäureanhydrid. Bei Mangel oder ungenügendem Zufluss der atmosphärischen Luft findet in den Kammern eine theilweise Reduktion des Stickoxyds zu Stickstoffoxydulgas, (N_2O) statt, welches für die Schwefelsäurefabrikation verloren ist und mit dem Stickstoff entweicht, also einen Verlust bedeutet. Strömt während des Oxydationsprocesses nicht genügend Wasserdampf in die Bleikammern, so entstehen die sogenannten Bleikammerkrystalle, von der Formel $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$, hygroskopische Krystalle, welche mit Wasser in Schwefelsäure und Stickoxyd zerfallen.

In einigen Fabriken erzeugt man Stickstoffdioxyd durch Erhitzen von Salpetersäure mit Kohlehydrat, und leitet das Gas in die Kammern. Als Nebenprodukt wird hier Oxalsäure gewonnen. Gegenwärtig wird die im Betriebe nöthige Salpetersäure durch Erhitzen von Natronsalpeter mit Schwefelsäure erzeugt und sofort verbraucht.

Seit 1871 hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren durch die Einführung des Glover-Thurmes und des Gay-Lussac-Thurmes. Eine solche moderne Schwefelsäurefabrik soll die nachstehende Figur veranschaulichen:

In dem Ofen *F* (dem Brenner) wird Schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt, die dabei erzeugte Hitze zugleich benutzt, um aus einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure, welches in Tiegeln in die Feuerung eingesetzt wird, Salpetersäure und Untersalpetersäure zu erzeugen. Das Dampfgemenge, aus Schwefliger Säure, Salpetersäure, Untersalpetersäure und Luft bestehend, wird nun in dem Kühlapparat *b* durch fliessendes Wasser etwas abgekühlt und tritt dann von unten in den aus Blei hergestellten, mit Koks gefüllten Glover-Thurm *C* ein, in welchem von oben Schwefelsäure niederrieselt, welche Untersalpetersäure (N_2O_4 oder NO_2)

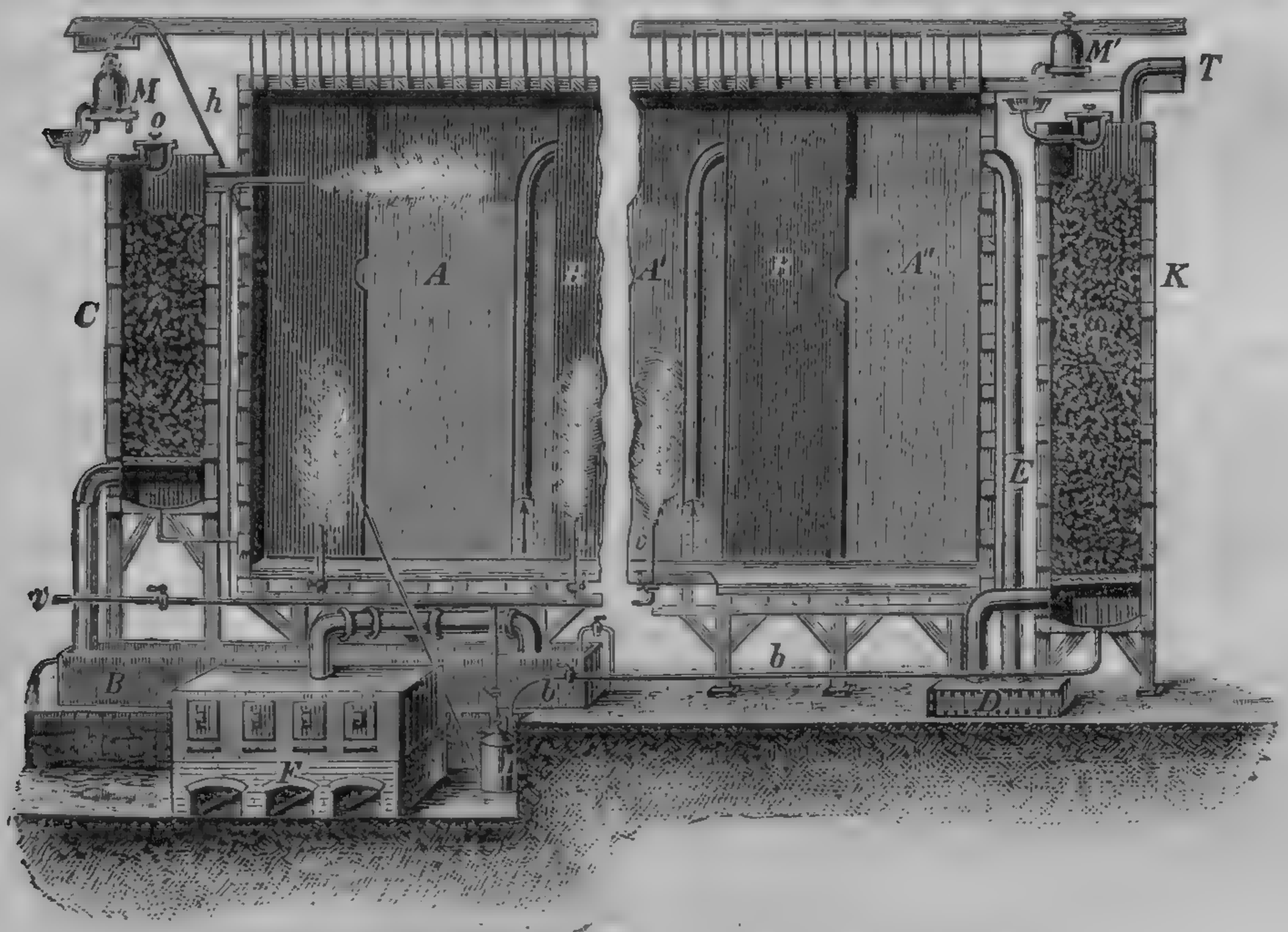


Fig. 38. Bleikammersystem mit Gay-Lussac- und Glover-Thurm.

und Salpetersäure enthält und „Nitrose Säure" genannt wird. Bei der Berührung mit dem noch heissen Dampfgemisch giebt diese Schwefelsäure die in ihr enthaltenen Oxyde bez. Säuren des Stickstoffs ab, welche nun mit dem Gasgemisch in die Bleikammern *A*, *A'*, *A''* eintreten, die durch Rohre mit einander in Verbindung stehen und von denen die mittlere Kammer *A'* verkürzt wieder gegeben ist. Durch das Röhrensystem *v* wird der zur Bildung von Schwefelsäure nothwendige Wasserdampf in die Kammern eingeblasen, zugleich eine Mischung der Gase erreicht. In den Kammern geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich. Die in der letzten Kammer *A''* befindlichen Gase bestehen hauptsächlich aus Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stickoxyd und wenig Schwefligsäureanhydrid. Man führt sie durch ein weites Rohr, welches bei *E* ein Fenster zum Beobachten der Farbe der Dämpfe hat, nach dem Reservoir *D* über, wo die letzten Antheile der Schwefelsäure niedergeschlagen werden, von da nach dem Gay-Lussac-Thurm *K*. In diesem fliesst concentrirte Schwefelsäure von oben nach unten über Koksschichten und nimmt von den entweichenden Gasen alle Salpetrige Säure und Untersalpetersäure (nicht das Stickoxyd) auf, sich mit diesen zu Nitrosylschwefelsäure $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$ (= Nitrose Säure) vereinigend.

Die mit den Säuren bez. den Oxyden des Stickstoffs gesättigte Schwefelsäure (Nitrose Säure) fliesst durch die Leitung *b* in ein Gefäss *I* und wird von dort durch den Montejus (sprich Mont-jü) *h* über *M o* wieder in den Glover-Thurm *C* gedrückt, wo sie ihre Stickstoffverbindungen bei der hohen Temperatur, welcher sie durch das gegenströmende Gasgemisch ausgesetzt ist, wieder abgiebt. Zugleich aber wird die im Gay-Lussac-Thurm verdünnte Säure hier so weit concentrirt, dass sie wieder Stickstoffverbindungen aufzunehmen im Stande ist; die aus dem Glover-Thurm abfliessende, von Stickoxyden befreite Säure wird daher durch einen Druckapparat wieder in den Gay-Lussac-Thurm eingeführt, ein Wechselspiel, welches sich stets von Neuem wiederholt. Die in den Bleikammern gebildete Säure wird Kammersäure genannt und wird, gleichgültig, ob mit oder ohne Glover- und Gay-Lussac-Thurm gearbeitet wurde, wie folgt weiter verarbeitet, wenn sie nicht etwa direkt als Kammersäure verbraucht oder verschickt wird.

Die in den Bleikammern angesammelte Schwefelsäure, die sogenannte Kammersäure, hat ungefähr ein spez. Gewicht von 1,55 und enthält 60—64 Proc. H_2SO_4. Man dampft sie zuerst in Bleipfannen bis auf ein spez. Gewicht von höchstens 1,75 ab (Pfannensäure), führt sie dann in eine Platinblase über und erhitzt sie hier bis über 300°, wo eine dünne Schwefelsäure übergeht, die man in die Bleikammern zurückbringt. Hat die Siedetemperatur die Höhe von 300—320° erreicht, so beginnt auch Schwefelsäure von 1,840 spez. Gewicht überzudestilliren und die Säure in der Platinblase hat die gehörige Concentration erreicht. Mittels eines Heberrohrs aus Platin, welches durch ein Kühlrohr geht, hebt man die Säure aus der Blase in gläserne Ballons, in welchen sie als Englische Schwefelsäure von ungefähr 1,830 spez. Gewicht in den Handel kommt.

Die Schwefelsäure greift das Blei erst dann an, wenn ihre Concentration ein spez. Gewicht von 1,750 oder 62° Bé. erreicht hat. Daher wird die Säure in Bleigefässen nur soweit erhitzt oder concentrirt, bis sie ein spez. Gewicht von höchstens 1,700—1,720 erlangt hat.

Einige Fabriken liefern eine arsenfreie rohe Schwefelsäure und bereiten diese entweder aus Sizilianischem Schwefel oder arsenfreien Kiesen. Zur Reinigung etwa vorhandener Arsenverbindungen wird die Kammersäure entweder mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Natriumthiosulfat behandelt, s. S. 155.

Theorie der Schwefelsäurebildung. Die in den Bleikammern sich abspielenden Vorgänge sind keineswegs hinreichend genau erforscht.

Man weiss, dass die Salpetersäure und andere Oxyde des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser die Schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiren und dass die reduzirten Stickoxyde durch Zufuhr von Luftsauerstoff wieder höher oxydirt werden. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1. $$SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2$$
   Schweflige Säure — Salpetersäure — Schwefelsäure — Untersalpetersäure.

2. $$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$
   Untersalpetersäure — Salpetersäure — Stickoxyd.

3. $$NO + O = NO_2$$
   Stickoxyd — Untersalpetersäure.

4. $$4\,NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2\,HNO_3$$
   Untersalpetersäure — Salpetrigsäureanhydrid — Salpetersäure.

5. $$N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO$$
   Salpetrigsäureanhydrid — Schwefelsäure — Stickoxyd.

6. $$2\,NO + O = N_2O_3$$
   Stickoxyd — Salpetrigsäureanhydrid.

Diese Gleichungen zeigen das Entstehen der niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes bei dem Zusammenwirken von Schwefliger Säure, Salpetersäure und Wasserdampf, sie zeigen ferner, wie diese niederen Oxyde des Stickstoffes durch Zufuhr von Sauerstoff wieder in sauerstoffreichere Verbindungen übergehen.

Wichtig ist nun, im Gedächtniss zu behalten, dass lediglich Stickoxyd und Salpetrigsäureanhydrid sich mit Sauerstoff direkt höher zu oxydiren vermögen, dass dagegen Stickoxydul und Stickstoff gegen Sauerstoff indifferent sind. Der Fabrikant hat daher den Process so zu leiten, dass die Reduktion der Salpetersäure nicht bis zu Stickoxydul und Stickstoff erfolgt, denn die soweit reduzirten Mengen Salpetersäure wären für den Betrieb verloren. Er erzielt dies u. a. dadurch, dass er es vermeidet, einen allzugrossen Ueberschuss von Schwefliger Säure in den Kammern zu haben und dass er dafür sorgt, dass immer genügend Wasserdampf und Luft vorhanden ist.

Theoretisch würde eine gegebene Menge Salpetersäure hinreichen, um eine unbegrenzte Menge Schwefligsäuregas in Schwefelsäure umzuwandeln. In der Praxis sind kleine Verluste nicht zu vermeiden, daher müssen kleine Mengen Salpetersäure dem Betrieb regelmässig als Ersatz zugeführt werden.

Geben die angestellten Betrachtungen darüber Aufschluss, was in den Betrieb eingeführt wird und was aus demselben herauskommt, so sind die näheren, in den Schwefelsäurekammern sich abspielenden Vorgänge noch nicht mit hinreichender Sicherheit aufgeklärt. Zwei Anschauungen sind es neuerdings, welche über diese Punkte Aufklärung zu schaffen versucht haben.

Nach Lunge ist das Hauptagens in den Bleikammern die Salpetrige Säure N_2O_3. Dieselbe verbindet sich nach ihm mit Schwefliger Säure zu Nitrosylschwefelsäure $SO_2.OH.NO_2$, eine Verbindung, welche auch Stickoxyd und Salpetersäure mit Schwefliger Säure bilden:

1. $2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2.OH.NO_2$.
2. $2\,SO_2 + 2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,SO_2.OH.NO_2$.
3. $SO_2 + NO_2.OH = SO_2.OH.NO_2$.

Die gebildete Nitrosylschwefelsäure aber soll später durch Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure und Salpetrige Säure zerfallen:

$$\underset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{2\,SO_2.OH.NO_2.} + H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + \underset{\text{Salpetrige Säure.}}{N_2O_3}$$

Raschig nimmt gleichfalls einen Condensationsvorgang an; nach ihm aber bildet sich aus Schwefliger Säure und Salpetriger Säure zunächst Dihydroxylaminsulfosäure:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{N(OH)_3} + \underset{\text{Schweflige Säure}}{H.SO_2OH} = N\begin{matrix}(OH)_2\\SO_3H\end{matrix} + H_2O$$

Dihydroxylaminsulfosäure,

welche durch die weitere Einwirkung von Salpetriger Säure unter Bildung von Schwefelsäure zerfällt:

$$\underset{\substack{\text{Dihydroxyl-}\\\text{aminsulfosäure}}}{N\begin{matrix}(OH)_2\\SO_2OH\end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Salpetrige}\\\text{säure}}}{N(OH)_3} = 2\,NO + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Stickoxyd.

Das entstandene Stickoxyd wird durch Sauerstoff wieder zu Salpetriger Säure regenerirt:

$$\underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + O + 3\,H_2O = \underset{\substack{\text{Salpetrige}\\\text{Säure.}}}{2\,N(OH)_3}$$

Ein Verlust von Stickstoffverbindungen tritt nach R. ein, wenn Dihydroxylaminsulfosäure bei Mangel an Salpetriger Säure intramolekular zerfällt. Es bilden sich alsdann aus ihr Stickoxydul, Schwefelsäure und Wasser:

$$\underset{\substack{\text{Hydroxylamin-}\\\text{sulfosäure}}}{2\,[N(OH)_2SO_3H]} = H_2O + \underset{\substack{\text{Stick-}\\\text{oxydul,}}}{N_2O} + H_2SO_4$$

von denen natürlich Stickoxydul für den Betrieb verloren ist. (Vergl. Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1888. 21. 67. Pharm. Ztg. 1889. 193 u. 205.)

Eigenschaften. Die rohe oder Englische Schwefelsäure ist eine geruch- und farblose, bisweilen durch Verkohlen organischer Stoffe etwas bräunlich gefärbte, klare, nicht rauchende, wie Oel fliessende Flüssigkeit von 1,830 bis 1,833 spez. Gewicht, d. h. mit einem Gehalt von 91—93 Proc. Schwefelsäure. Sie ist sehr hygroskopisch und wirkt verkohlend auf organische Substanzen indem sie diesen die Elemente zur Bildung von Wasser entzieht. Beim Vermischen mit einem gleichen Volumen Wasser erhitzt sie sich auf etwa 100° C. Beim Erhitzen verdampft zuerst Wasser, dann eine verdünnte Schwefelsäure, und wenn die Temperatur bis auf 327° gestiegen ist, destillirt nahezu reines Schwefelsäurehydrat. Im Uebrigen hat die rohe Säure natürlich alle Eigenschaften der reinen Säure, wenn wir von der geringeren Reinheit absehen.

Verunreinigung der Englischen Schwefelsäure. Die Verunreinigungen einer Englischen Schwefelsäure können sein: Arsenigsäure, Arsensäure (circa 0,1 Proc.), Schwefligsäure, Antimonoxyd, Selen, Thalliumoxyd, Quecksilberoxyd (sämmtlich aus dem Schwefel oder den Schwefelkiesen, woraus die Schwefelsäure dargestellt ist, herstammend); Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Alkalien, Ammon (letzteres aus dem Wasser herrührend, welches zur Verdichtung der Säure bei der Fabrikation benutzt wurde); Salpetersäure, Untersalpetersäure, Salpetrigsäure, Salzsäure (aus der unreinen Salpetersäure herrührend); endlich Bleisulfat (von den Bleikammern und den Bleipfannen, in welchen die Concentration der Säure stattfindet, herrührend). Mit Manganosulfat, aus der Chlorgasbereitung herstammend, ferner mit Glaubersalz und Bittersalz soll man oft das spez. Gewicht einer zu leichten Schwefelsäure vermehren. Die fixen Verunreinigungen einer guten Engl. Schwefelsäure sollten nicht über 0,15 Proc. hinausgehen.

Das Arzneibuch macht bezüglich der Reinheit Angaben nicht. Die rohe Schwefelsäure für den pharm. Gebrauch genügt, wenn das spez. Gew. nicht unter 1,830 hinabgeht, was einem Mindestgehalt von 91 Proc. Schwefelsäure, H_2SO_4 entspricht.

Sollte einmal eine Prüfung der rohen Schwefelsäure nöthig werden, so würde dieselbe in nachstehender Weise auszuführen sein:

1. Das spez. Gewicht wird mit Hülfe eines Aräometers oder eines Mohr-Westphal'schen Wege festgestellt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine ursprünglich probemässige Säure durch Anziehen von Wasser aus der Luft binnen kurzer Zeit etwas leichter geworden sein kann, so dass ihr spez. Gewicht vielleicht von 1,830 auf 1,829 heruntergeht.

2. Man verdampfe in einem Platinschälchen unter gut wirkendem Abzuge 5 gr der Säure und bestimme den glühbeständigen Rückstand. Derselbe sollte nicht mehr als 0,1 bis 0,2 Proc. betragen und besteht übrigens zumeist aus Bleisulfat.

3. Auf Arsen prüfe man mittels Zinnchlorür wie unter *Acidum sulfuricum* angegeben.

Trotzdem es das Arzneibuch nicht verlangt, so mache der Apotheker sich zur Pflicht, nur arsenfreie Schwefelsäure zu beziehen und vorräthig zu halten. Es ist der Technik möglich, arsenfreie Schwefelsäure entweder aus arsenfreien Kiesen herzustellen oder arsenhaltige Schwefelsäure von ihrem Arsengehalte zu befreien. Warum stellte man also nicht die bestimmte Forderung, die Schwefelsäure solle arsenfrei sein? Und wenn man das nicht wollte, so war es zweckmässiger, den ganzen Artikel zu streichen; rohe Schwefelsäure würde trotzdem in jeder Apotheke zu finden gewesen sein.

Aufbewahrung. Die rohe, Englische Schwefelsäure, vom Publikum auch Vitriolöl genannt, gehört zu den starkwirkenden Stoffen und ist daher vorsichtig aufzubewahren. Was über die Aufbewahrung von *Acidum sulfuricum* (S. 164) gesagt ist, gilt auch von der rohen Schwefelsäure. Beim Einfassen und Umgiessen hüte man sich vor dem Bespritzen mit der Säure und halte mindestens

das Gesicht möglichst abseits. Sollte die Säure in Ballons (in Körben stehend) beschafft werden, so muss die Hantirung mit diesen stets von 2 Personen geschehen. Sehr zweckmässig ist es, die Ballons in sog. Ballonhalter einzusetzen, welche beistehende Figur veranschaulicht und welche bei grösserem Bedarf überhaupt für alle in Ballons anzuschaffenden Flüssigkeiten sich empfehlen.

Zu erwähnen ist, daran fest zu halten, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten, in Körben stehenden Glasballons nie von Arbeitern auf dem Rücken tragen und transportiren zu lassen. An je einem Korbe sollen zwei Arbeiter anfassen. Es sind viele Fälle bekannt geworden, dass der Bauch des Ballons beim Tragen auf dem Rücken eingedrückt und die Arbeiter lebensgefährlich beschädigt wurden.

Da sich die Schwefelsäure in der Wärme stark ausdehnt, so sind die Stopfen sofort zu lockern, wenn die Gefässe in kälterer Jahreszeit von irgend einem kälteren Orte, z. B. aus dem Waggon der Eisenbahn in einen warmen Raum (Keller, Laboratorium) versetzt werden. Da die Fabrikanten und Drogisten auf diese Ausdehnung durch Wärme selten Rücksicht nehmen, sie die Gefässe gewöhnlich total füllen, so ist das Platzen dieser Gefässe eben nichts Seltenes. Die in kalter Temperatur im Frühjahr total gefüllten und dicht geschlossenen Ballons stehen eine Zeit in der Fabrik und kommen im Sommer zur Versendung z. B. in offenen Waggons, der brennenden Sonne ausgesetzt. Sind die Ballons nicht dickwandig, so ist ein Zerspringen die nothwendige Folge. Derjenige, welcher die Ballons füllte und dicht verschloss, wäre als der schuldige Theil eines etwaigen Unfalles heranzuziehen.

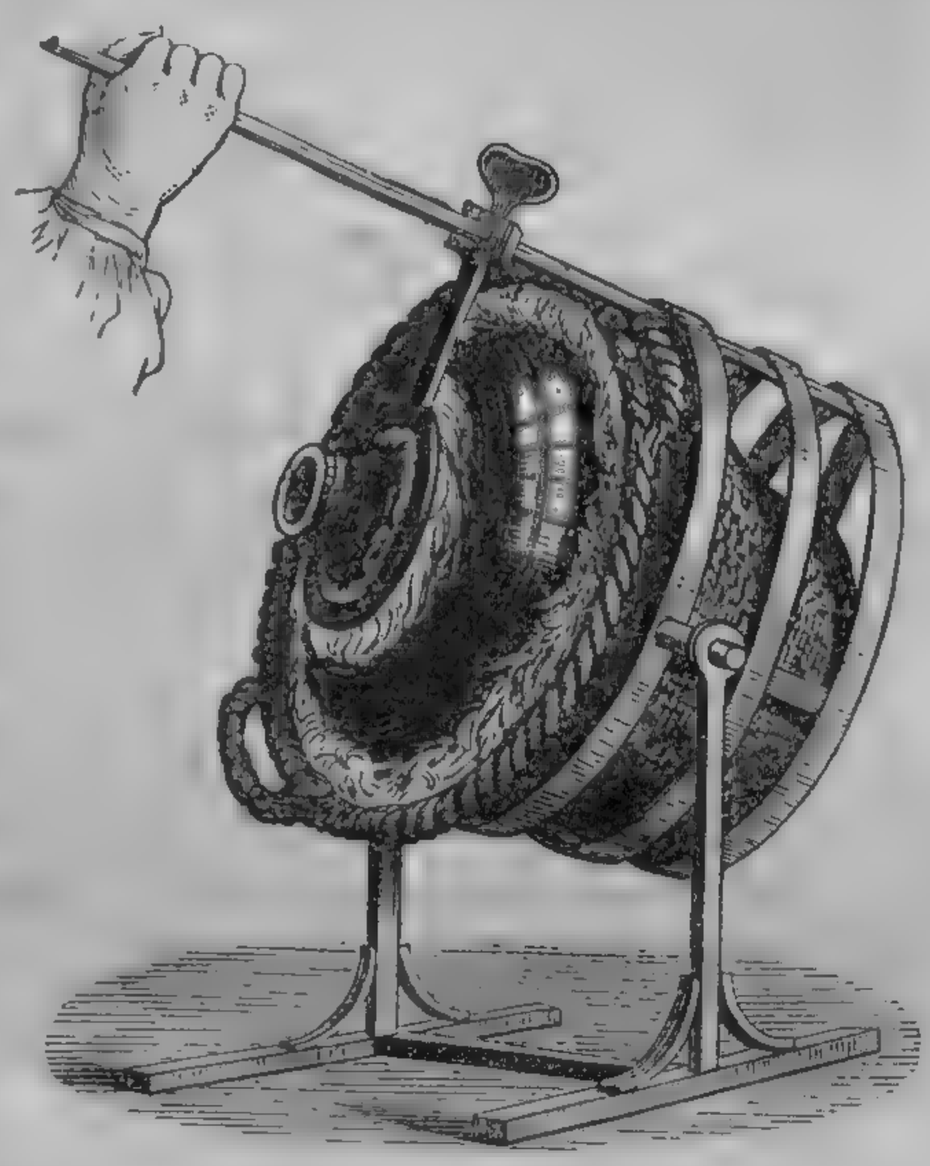


Fig. 39. Ballonhalter im Gebrauch.

In Bleigefässen darf conc. Schwefelsäure nicht aufbewahrt oder verschickt werden, denn nach James Napier wird das Blei bei gewöhnlicher Temperatur von conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff angegriffen und zwar in solchem Maasse, dass eine Verschickung dieser Säure in dicht geschlossenen Bleigefässen gefährlich ist, indem zuerst die Gefässe aufgetrieben und dann zersprengt werden.

Durch Schwefelsäure verursachte Brandwunden werden nach dem Abspülen mit Wasser mit einem Breie aus Magnesia (gebrannter oder kohlensauer) und Wasser bedeckt oder mit Kalkliniment behandelt.

Anwendung und **Abgabe.** Die Englische oder rohe Schwefelsäure erfordert bezüglich ihrer Anwendung und besonders auch der Abgabe an das Publikum die grösste Vorsicht, denn sie ist diejenige Substanz, mit welcher sich Jahr aus Jahr ein, mit oder ohne Absicht, die meisten Unglücksfälle ereignen. An die Flasche, worin die conc. Schwefelsäure abgegeben wird, klebe man die Signatur: **Vorsichtig!** oder **Giftig!** an.

Das Publikum gebraucht Schwefelsäure zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Bereitung von Stiefelwichse, zum Scheuern kupferner Küchengeräthe, auch zuweilen zum Aetzen von Warzen. Es ist jedenfalls die Pflicht des Apothekers, vor der Abgabe über den beabsichtigten Gebrauch Erkundigungen einzuziehen und zur Vorsicht zu mahnen, niemals aber diese Säure in Tassenköpfen, Schnaps- oder Trinkgläsern oder an Kinder abzugeben. Sollte sie zur Instandsetzung der Platinfeuerzeuge gefordert werden, so ist der Verkauf der reinen Säure zu empfehlen, denn der aus der unreinen Säure entwickelte Wasserstoff verdirbt sehr bald den Platinschwamm und enthält nicht selten Schwefelwasser-

stoff oder Arsenwasserstoff. Die Viehkurirer haben mitunter Vorschriften, nach welchen die concentrirte Säure mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Oelen gemischt werden soll. Eine Mischung dieser Art kann, ohne genügende Vorsicht bewerkstelligt, nicht nur eine Explosion, sondern selbst auch eine Entzündung zur Folge haben. In der Kälte gelingt sie oft für den Augenblick, doch kann bei erhöhter Temperatur immer noch nachträglich eine gefahrdrohende Reaktion eintreten. Solche Mischungen besorgt man im Freien in einem offenen Porzellangefäss (Schale) und zwar mit der Vorsicht, dass man erst die Schwefelsäure mit einem doppelten Volumen Rüböl mischt und nach dem Abkühlen die Mischung mit dem Terpentinöl, welches unter Umrühren nur in kleinen Portionen zuzusetzen ist, vornimmt. Die Schwefligsäure enthaltenden Dämpfe aus diesen Mischungen vermeide man einzuathmen.

Die technische und chemische Verwendung der Schwefelsäure ist eine bedeutend umfangreiche und vielseitige. Die jährliche Produktion umfasst mehr als 1 Mill. Tons, an welcher Deutschland mit etwa $^1/_8$ betheiligt ist.

Zunächst gebraucht man sie zur Darstellung einer Menge Säuren, wie der Salpetersäure, Kohlensäure, Schwefligsäure, Weinsäure, Citronensäure, Stearinsäure etc., zur Darstellung des Phosphorsäure-Düngers, zur Zersetzung des Calciumphosphats behufs Darstellung des Phosphors, zur Darstellung verschiedener Sulfate, wie des Glaubersalzes, Bittersalzes, der Vitriole, zum Raffiniren der fetten Oele, des Petroleums, zur Darstellung der Schiessbaumwolle und des Colloxylins, vieler Nitroverbindungen, zur Darstellung des Stärkezuckers, der Theerfarbstoffe, der Schuhwichse, des Pergamentpapieres, zum Entfeuchten der Luft, der Trockenräume, zur Chlorgasentwickelung (aus Natriumchlorid, Manganperoxyd und Schwefelsäure) etc.

Acidum sulfuricum crudum dilutum.

Eine verdünnte rohe Schwefelsäure (1 + 4) wird als Putzwasser im Handverkaufe abgegeben. Bezüglich ihrer Bereitung ist zu bemerken, dass sich nach dem Verdünnen mit Wasser das in der concentrirten Säure gelöst gewesene Bleisulfat unlöslich abscheidet und die Säure trübt. Man lasse sie daher einige Tage absetzen und filtrire die geklärte Säure durch Filtrirpapier in die Standflaschen.

Bei der Abgabe auch dieser verdünnten Säure versehe man die Gefässe unbedingt mit der Signatur „Vorsichtig“ oder „Aeusserlich“.

Acidum sulfuricum fumans, rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, Acidum sulfuricum Nordhusianum s. Nordhusiense, *Acide fumant de Nordhouse ou de Saxe ou d'Allemagne, Fuming sulphuric acid,* ist eine fast farblose bis bräunliche, wie Oel fliessende, weissliche, erstickende Dämpfe ausstossende Flüssigkeit von 1,855 bis 1,860 spezifischem Gewicht.

Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure geschah früher ausschliesslich durch Destillation von entwässertem Eisenvitriol, welcher beim starken Erhitzen Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid liefert.

Die Eisenvitriollösung oder die Mutterlaugen aus der Eisenvitriolbereitung werden zur Trockne eingedampft und unter Umrühren längere Zeit erhitzt oder calcinirt, um das Eisensulfat theils möglichst wasserfrei zu machen, theils die Oxydation des Ferrooxyds in Ferrioxyd durch den Sauerstoff der Luft zu fördern. Mit diesem calcinirten Eisenvitriol, calcinirtem Vitriolstein, werden zu je 1,25—1,5 kg feuerfeste thönerne Kolben oder etwas konische, an dem weiteren Ende geschlossene Röhren beschickt, und diese Gefässe in einer Zahl von 200 und mehr in den Brennofen gesetzt, welcher ein sogenannter Galeerenofen und so eingerichtet ist, dass die Kolben in mehreren Reihen über einander eingesetzt werden können. Im Anfange der Heizung treten aus den Kolben unsichtbare Dämpfe von Schwefligsäure, begleitet von Dämpfen wasserhaltiger Schwefelsäure hervor, welche man gewöhnlich nicht auffängt; sobald aber die weisslichen Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides zum Vorschein kommen, legt man irdene Kolben als Vorlagen an, welche eine gewisse Menge Englischer Schwefelsäure enthalten. Die Fuge zwischen Kolben und Vorlage schliesst man mit einem Lutum aus Lehm.

Nach ca. 40 Stunden ist die Säure aus dem Vitriolstein ausgetrieben und die Kolben enthalten nun rothes Eisenoxyd mit Spuren Schwefelsäure, den sogenannten

Todtenkopf oder Englisch-Roth (*Caput mortŭum; Colcothar Vitriŏli*). Nach der Abkühlung werden diese Kolben entleert, wiederum mit calcinirtem Vitriolstein beschickt, in den Brennofen eingesetzt und ihnen nach der ersten Anheizung dieselben Vorlagen mit der Engl. Schwefelsäure vorgelegt.

Dieses Verfahren wird noch 1—2 mal wiederholt, worauf die Säure in den Vorlagen hinreichend mit Schwefelsäureanhydrid gesättigt ist.

In neuerer Zeit destillirt man die rauchende Schwefelsäure vortheilhafter aus basischem Ferrisulfat, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, $Fe_2 S_2 O_9$, weil durch Erhitzung desselben Schwefligsäureanhydrid nicht, sondern ausschliesslich Schwefelsäureanhydrid gebildet wird. Den erwähnten Todtenkopf mischt man mit einer doppelten Gewichtsmenge Englischer Schwefelsäure und stellt daraus unter mässiger Erhitzung ein möglichst wasserfreies Ferrisulfat her, welches man dann wie den calcinirten Vitriolstein behandelt.

Ihrer Bereitung nach ist die rauchende Schwefelsäure eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure, welche wahrscheinlich mit einander zu Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure $S_2 O_7 H_2$ verbunden sind:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2 SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid}}{SO_3} = \underset{\text{Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure.}}{H_2 S_2 O_7}$$

Die Darstellung aus dem Eisenvitriol (= Ferrosulfat) lässt sich durch nachstehende Formel:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2 Fe SO_4} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2 O_3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid.}}{SO_3}$$

Diejenige aus dem Ferrisulfat durch die nachfolgende Formel veranschaulichen:

$$\underset{\text{Basisches Ferrisulfat}}{Fe_2 S_2 O_9} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2 O_3} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid.}}{2 SO_3}$$

Eine aus fast reiner Pyroschwefelsäure bestehende rauchende Schwefelsäure wird nach dem Winkler'schen Verfahren hergestellt: Man leitet Dämpfe von Englischer Schwefelsäure über glühende poröse Ziegelsteine. Die Schwefelsäure zerfällt dabei in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser. Um das Wasser zu binden, wird das Gasgemenge durch Schwefelsäure geleitet und hierauf über glühenden platinirten Asbest geführt,

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4 H_2} = \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + H_2 O$$

wo Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff sich wieder zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen, welches man von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt.

Ebenso lässt sich nach dem Wolter'schen Verfahren (D. R.-P. 3110. 1878) Schwefelsäureanhydrid und damit rauchende Schwefelsäure gewinnen. Dasselbe beruht darauf, dass pyroschwefelsaure Salze, welche man leicht aus den sauren schwefelsauren Salzen durch Erhitzen erhalten kann, bei sehr hoher Temperatur in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid zerlegt werden:

I. $$\underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium}}{2 Na H SO_4} = H_2 O + \underset{\text{Pyroschwefelsaures Natrium.}}{Na_2 S_2 O_7}$$

II. $$\underset{\text{Pyroschwefelsaures Natrium}}{Na_2 S_2 O_7} = \underset{\text{Neutrales Natriumsulfat}}{Na_2 SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid.}}{SO_3}$$

Auf diese Weise würden sich die Rückstände von der Salpetersäure-Fabrikation gut verwerthen lassen, wenn das Arbeiten bei den erforderlichen hohen Temperaturen nicht manches Missliche hätte.

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäure.

Dieselbe bildet eine farblose oder durch organische Substanzen mehr oder weniger bräunlich gefärbte, ölartig fliessende, an der Luft rauchende, unterhalb 0° erstarrende, sehr ätzende Flüssigkeit von 1,855—1,860 spez. Gewicht. Sie enthält 84—88 Proc.

Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 und 12—16 Proc. Schwefelsäureanhydrid SO_3 und wird daher aufgefasst als eine Mischung von Schwefelsäure H_2SO_4 und Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$.

Das Rauchen lässt sich zurückführen auf das Entweichen von Dämpfen des Schwefelsäureanhydrides, welches zum Theil mit der Feuchtigkeit der Luft, zum Theil mit dem in dieses enthaltenen Ammoniak sichtbare Nebel bildet. Gewöhnliche Schwefelsäure raucht nicht an der Luft. Wird die rauchende Schwefelsäure auf 40—50° erhitzt, so entweicht Schwefelsäureanhydrid SO_3, welches in dieser Weise leicht gewonnen werden kann.

Im Uebrigen besitzt die rauchende Schwefelsäure die nämlichen Eigenschaften wie die gewöhnliche Schwefelsäure, nur wirkt sie noch energischer wasserentziehend und stärker ätzend als diese.

Eine Prüfung würde sich auf die Ermittelung des spez. Gewichtes, auf die nahezu völlige Flüchtigkeit und auf die Abwesenheit von Salpetersäure beschränken können.

Aufbewahrung. Die Aufbewahrung der rauchenden Schwefelsäure geschehe vorsichtig und umsichtig. Der Aufbewahrungsort sei ein Raum, dessen Temperatur nicht unter 0° sinkt. Als Gefässe wähle man Glasflaschen mit Stopfen, nicht Steingutgefässe. Das Umfüllen bez. Abfüllen der Säure geschehe stets mittels eines Glastrichters und zwar giesse man in diesen nur einen so dünnen Strahl, dass niemals Säure in dem Trichter steht, da austretende Luftblasen ein gefährliches Verspritzen der Säure verursachen könnten. Da die Säure bei 0° krystallisirt und alsdann ziemlich lange Zeit zum Schmelzen braucht, so lasse man Vorräthe, welche in der kalten Jahreszeit bezogen wurden, erst einige Tage im geheizten Zimmer stehen, ehe man daran geht, sie sbzufüllen. Andrenfalls könnten beim Ausgiessen durch vorhandene Krystallmassen leicht plötzlich grosse Mengen von Säure herausgedrängt werden und Schaden anrichteu.

Rauchende Schwefelsäure findet hauptsächlich Anwendung zum Auflösen des Indigo und zur Fabrikation von Schiessbaumwolle und Nitroverbindungen.

Im Handverkaufe gebe man sie nur zu technischen Zwecken, gehörig signirt und an sichere Personen, keinesfalls an Kinder und Unmündige ab.

Acidum sulfuricum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure; Spiritus vitrioli; Acide sulfurique dilué; Diluted sulphuric acid.

Eine Mischung von 5 Theilen Wasser mit 1 Theile Schwefelsäure.
Spez. Gewicht 1,110 bis 1,114.

Geschichtliches. Die Einführung der verdünnten Schwefelsäure beginnt mit dem Erscheinen der Schwefelsäure im Handel, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts stellten die Apotheker ein *Oleum sulphuris per Campanam* (unter einer Glasglocke bereitetes Schwefelöl) dar:

> *„E sulphure flavo, arsenicalis malignitatis non participe, in pulverem redacto. in scutella terrea non nimis ampla, nec alta nimis* (flaches Schüsselchen), *patinae vitreae latae, interveniente sustentaculo vitreo* (Glastenakel), *imposita, et suspenso desuper receptaculo amplo vitreo, campanae forma praedito, deflagrante paratur. Coagulato nimirum in campana Sulphuris fumo, indeque in substratam ipsi patinam destillante. Ubi observandum aëre udo et pluvioso felicius hoc succedere negotium. plusque Olei, (haud adaequate sic dicti) quam sicco aut sereno coelo colligi.“*

So sagt Faginus in seinem Dispensatorium regium et electorale Borussico-Brandenburgicum 1747.

Diese Flüssigkeit, welche viel Schwefeldioxyd enthielt, wurde, mit Wasser mehr oder weniger verdünnt, zu Arzneizwecken angewendet.

Darstellung. Beim Vermischen von conc. Schwefelsäure mit Wasser erfolgt, wie schon Seite 159 angeführt ist, Temperaturerhöhung in Folge der Bildung von Hydraten der Schwefelsäure.

Das Maass der Temperaturerhöhung ist von verschiedenen Faktoren abhängig, nämlich von dem relativen Verhältniss, in welchem conc. Schwefelsäure mit Wasser gemischt wird, von den absoluten Mengen, welche zu der Mischung herangezogen werden (denn es ist klar, dass beim Zusammenmischen kleiner Quantitäten die Abkühlung durch Wärmeabgabe an die Umgebung sich sehr viel deutlicher geltend machen muss als bei der Verarbeitung grosser Mengen), endlich auch von der Art und Weise, wie die Manipulation des Mischens vorgenommen wird, bez. von der Schnelligkeit, mit welcher die Mischung zu Ende geführt wird.

Giesst man zu 1 Th. Wasser schnell 2 Th. conc. Schwefelsäure, so steigt die Temperatur bis etwa 125° C. Beim schnellen Mischen gleicher Gewichtstheile Wasser und Schwefelsäure erfolgt eine Temperaturerhöhung bis zu 110° C. Beim schnellen Mischen gleicher Volumina Wasser und conc. Schwefelsäure erfolgt eine Temperaturerhöhung bis zu 115° C. Dagegen steigt die Temperatur beim Vermischen von 5 Th. Wasser mit 1 Th. Schwefelsäure etwa nur auf 60° C. Doch beziehen sich diese Angaben nur auf kleinere Quantitäten, bei denen die Erhitzung des Gemisches in Folge der Wärmeabgabe an die Umgebung wesentlich geringer bleibt. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Vermischung grösserer Mengen in's Auge fasst. Das Gefährliche des Mischens von Schwefelsäure mit Wasser liegt darin, dass zur Schwefelsäure so kleine Mengen Wasser zugesetzt werden, dass sich das Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ bilden kann, welchem die grösste Temperaturerhöhung entspricht. Vgl. S. 159. Da dieselbe über 100° C. hinausliegt, so entweicht ein Theil des Wassers dampfförmig und schleudert dabei mehr oder weniger grosse Mengen des Schwefelsäuregemisches aus dem Gefäss hinaus. Die Bedingungen für das Eintreten dieser unangenehmen Zufälle sind aber dann gegeben, wenn man das Wasser in die Schwefelsäure eingiessen würde.

Um sie zu vermeiden, ist es für Chemiker und Pharmazeuten Grundsatz, Mischungen von Schwefelsäure und Wasser stets so vorzunehmen, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter fortgesetztem Rühren in das Wasser eingiesst. Das Rühren geschieht mit einem Stabe aus Glas oder Porzellan. Unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregel wird wohl ein Zischen, niemals aber ein gefährliches Spritzen auftreten.

In allen Fällen wägt man diejenigen Mengen destillirten Wassers und Schwefelsäure, welche man mischen will, vorher in besondere Gefässe ein und nimmt alsdann das Mischen vor. Das Schwefelsäuregefäss zu tariren und aus demselben die nöthige Menge Schwefelsäure durch Zurückwägen zu entnehmen, ist ein verwerflicher, niemals gut zu heissender Ge- bez. Missbrauch.

Das Mischen grösserer Mengen z. B. 5 kg Wasser und 1 kg Schwefelsäure nehme man stets in einer auf einen Strohkranz gestellten Porzellanschale in mehreren Absätzen vor. Kleinere Mengen von etwa 250 gr Wasser und 50 gr Schwefelsäure kann man in einem Kochkolben oder in einem Becherglase mischen. Das Mischen im Standgefäss von „*Acidum sulfuricum dilut.*“ direkt vorzunehmen ist nicht anzurathen, da das Gefäss schliesslich doch einmal von seinem Schicksal ereilt wird. Wenn man die Mischung zehnmal ausgeführt hat, ohne dass das Gefäss Schaden genommen hat, so wird es vielleicht beim elften Male doch springen. Der Verlust wird nicht aufgewogen durch die kleine Ersparniss an Mühe und Zeit.

Nach dem Erkalten ist die Säuremischung nochmals zu wägen und etwa verdampftes Wasser zuzugiessen.

Eigenschaften. Die verdünnte Schwefelsäure ist eine farblose und geruchlose, zwar sehr sauer schmeckende, aber nicht ätzende Flüssigkeit, an deren Reinheit die nämlichen Anforderungen zu stellen sind, wie an Acidum sulfuricum. Ihr spez. Gewicht bei 15° C. sei 1,110—1,114, was einem Gehalte von 15,6—16,2 Proc. Schwefelsäure H_2SO_4 entspricht.

Prüfung. Wenn die benutzte Schwefelsäure rein war und das vorgeschriebene spez. Gewicht hatte, die Verdünnung mit der nothwendigen Sorgfalt geschehen war, so muss das Präparat ein probehaltiges sein. Es wird dann auch das spez. Gewicht 1,110—1,114 zeigen. Die Benutzung einer reinen Schwefelsäure und eines reinen destillirten Wassers vorausgesetzt, genügt es auch für die Prüfung, wenn das spez. Gewicht sich als zutreffend erweist. Wenigstens begnügt sich das Arzneibuch damit.

Will man den Gehalt an Schwefelsäure maassanalytisch ermitteln, so titrirt man eine gewogene Menge der verdünnten Säure mit Normal-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Wägt man 4,9 gr verdünnte Schwefelsäure ab, so giebt die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten ccm Normal-Kalilauge direkt den Procentgehalt der Säure an. Für 4,9 gr verdünnte Schwefelsäure würden also 15,6—16,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

Aufbewahrung. Besondere Bemerkungen über die Aufbewahrung sind nicht zu machen.

Dispensation. Die verdünnte Schwefelsäure ist die Form, in welcher die Schwefelsäure innerlich zur Anwendung kommt. Sollte ein Arzt auf dem Recepte irgend einmal das *dilutum* vergessen haben, so ist stets nur die verdünnte Säure zu dispensiren, wenn eben die Arznei für den innerlichen Gebrauch bestimmt ist, event. ist mit dem Arzte Rücksprache zu nehmen. Pillenmassen mit verdünnter Schwefelsäure müssen in Porzellanmörsern angestossen werden. Die frische Mischung muss eine weiche Musconsistenz haben, denn nach einer halben Stunde, wenn das organische Pulver sich mit Feuchtigkeit gesättigt hat, erfolgt die Bildung der gewünschten Pillenconsistenz.

Wirkung und Anwendung. In Verdünnung wirkt Schwefelsäure gährungs- und fäulnisswidrig, auf die Gewebe reizend, erhärtend und contrahirend. Innerlich in starker Verdünnung genommen wirkt sie durstlöschend, auch soll sie Puls und Temperatur herabsetzen, doch stört sie bei längerem Gebrauche die Verdauung.

Man benutzt sie äusserlich zu Waschungen bei Frostbeulen, als adstringirendes Mittel bei leicht blutenden Geschwüren, zur Stillung von leichteren blutenden Wunden (in Mixtura vulneraria acida). Innerlich giebt man sie als Antipyreticum, bei Diarrhoeen, Magenblutungen, namentlich aber in Form einer Limonade zur Verhütung chronischer Bleivergiftung (z. B. in Bleiweissfabriken und ähnlichen Etablissements). Grosse Gaben von 20—30 gr wirken tödtlich.

Limonade minérale, die in Frankreich übliche Schwefelsäurelimonade, besteht aus 12 gr verdünnter Schwefelsäure von 1,112 spez. Gewicht, 1 Liter Wasser und 50—100 gr Zuckersirup.

Gendrin's schwefelsaure Limonade besteht aus 5 gr verd. Schwefelsäure, 1000 gr Wasser, 60 gr Weingeist und 6 Tropfen Citronenöl. Täglich 3 mal 1 Weinglas (bei Bleivergiftung und als Prophylacticum gegen Bleivergiftung).

Warren's blutstillender Balsam besteht aus 25 gr verd. Schwefelsäure, 10 gr Ol. Terebinthinae und 10 gr Weingeist. Stündlich 40 Tropfen in Zuckerwasser (bei Haemorrhagien).

Acidum tannicum.

Gerbsäure; Gallusgerbsäure; Digallussäure; Gerbstoff; Tannin; Acidum gallotannicum; Acidum scytodephicum; Tanninum; Acide tannique; Tannic acid.

Weisses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte, lockere Masse, mit 1 Theile Wasser, sowie mit 2 Theilen Weingeist eine klare, schwach, eigenthümlich, nicht ätherartig riechende, sauer reagirende und zusammenziehend schmeckende Lösung gebend, löslich in 8 Theilen Glycerin, unlöslich in reinem Aether. Aus der wässerigen Lösung (1 = 5) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Natriumchlorid die Säure abgeschieden; Eisenchloridlösung erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 6) muss auf Zusatz von 1 Raumtheile Weingeist klar bleiben; 1 Raumtheil der entstandenen weingeistigen Flüssigkeit darf auch durch Hinzufügung von 1 Raumtheile Aether nicht getrübt werden. — 1 gr Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Geschichtliches. Als eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel wurde die Gerbsäure 1793 von Deyeux, 1795 von Sequin erkannt; sie nannten den von ihnen erhaltenen Körper Tannine, von dem französischen *tanner* = gerben. Berzelius stellte alsdann denselben Körper zuerst in reinem Zustande dar. Die später der gleichen Substanz beigelegten Namen „*Acidum scytodephicum* oder *scytodepsicum*“ wurden gebildet aus dem griechischen *σκύτος* = Haut und *δέφω* oder *δεψέω* = gerbe. Pelouze (1834) erkannte den Gerbstoff als eine Säure (Gerbsäure) und gab eine zweckmässige Vorschrift zur Darstellung aus den Galläpfeln. Hlasiwetz und Strecker beschäftigten sich mit der Constitution der Gerbsäure; der letztere hielt sie für ein Glycosid, weil er bei ihrer Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure das Auftreten von Gallussäure und Zucker beobachtet hatte. H. Schiff bewies endlich mit hinreichender Sicherheit, dass die aus den Galläpfeln gewonnene und heute „Gerbsäure“ genannte Substanz nicht ein Glycosid, sondern Digallussäure ist.

Arten der Gerbsäure und **Vorkommen in der Natur.** Unter dem Namen Gerbsäuren oder Gerbstoffe werden gegenwärtig eine Reihe im Pflanzenreiche weit verbreiteter Stoffe zusammengefasst, welche reicher an Kohlenstoff und an Sauerstoff sind wie die Kohlehydrate und sich charakterisiren durch einen zusammenziehenden Geschmack, durch ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, durch die Fähigkeit, mit Eisensalzen entweder grüne oder blauschwarze Färbungen zu geben, überhaupt mit den Salzen der schweren Metalle unlösliche Verbindungen einzugehen, gelöste Eiweissverbindungen zu fällen und sich mit der thierischen Haut zu einer der Fäulniss widerstehenden, geschmeidigen, Leder genannten Substanz zu vereinigen.

Die älteste Classifizirung der Gerbsäuren (von Gmelin) nach den Färbungen, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben: in eisengrünende und eisenbläuende Gerbstoffe muss als nicht mehr zeitgemäss bezeichnet werden, seitdem Geiger und Cavallius gezeigt, dass der nämliche Gerbstoff, welcher mit Eisenchlorid Grünfärbung giebt, mit Ferriacetat schwarzblaue Färbung giebt, und dass durch Alkalien oder Säuren die schwarzblauen Niederschläge in grüne und die grünen in blaue umgewandelt werden können.

Rationeller dürfte die nachstehende, einen physiologischen Standpunkt einnehmende Eintheilung[1]) sein:

I. Gerbstoffe von physiologischer Bedeutung,
II. Excretive Gerbstoffe:

a) Normale gerbstoffhaltige Excrete,
b) Pathologische gerbstoffhaltige Excrete.

I. Gerbstoffe von physiologischer Bedeutung kann man die in vielen jungen Pflanzentheilen, z. B. in den Keimpflanzen der Eiche, in keimenden Samen von *Cynoglossum*, *Anchusa* u. A., in den Zweigen der Nadelhölzer und anderer Holzpflanzen, ferner in reizbaren Organen, z. B. im Bewegungsgelenk von *Mimosa pudica* und in den Tentakeln der *Drosera*-Arten oft relativ reichlich auftretenden Gerbstoffe nennen, da dieselben bei der Weiterentwickelung der betreffenden Pflanze wieder verschwinden und, wie man vermuthet, unter Verwandlung in andere, für die Ernährung brauchbare Substanzen, zu Ernährungsvorgängen dienen oder in anderer Weise bei Lebensprozessen Verwendung finden. Für die Technik hat diese Gruppe keine Bedeutung wegen der geringen Mengen, in welchen sie vorkommt.

II. Excretive Gerbstoffe bilden die andere Klasse, weil sie als Endprodukte des Stoffwechsels, als Excrete, in der lebenden Pflanze auftreten. Von diesen Gerbstoffen kommt ein Theil gleichfalls normaler Weise in verschiedenen Pflanzen regelmässig vor. Meist treten dieselben in grosser, oft ganz bedeutender Menge in verschiedenen Geweben und Organen: Rinde, Holz, Blättern, Früchten auf, wo sie liegen bleiben, ohne eine physiologische Verwendung zu finden, oder zu Phlobaphene genannten und die Rolle von Farbstoffen vertretenden Körpern umgewandelt werden.

---

[1]) Tannin, Gallussäure und Pyrogallussäure. Bearbeitet von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Berlin 1886. II. Aufl.

a) Zu diesen normalen gerbstoffhaltigen Excreten sind zu rechnen: die Gerbstoffe der verschiedenen Gerberinden, z. B. der Eichenrinde, der Hemlockrinde u. a. m., der Blätter des Gerbersumachs (*Rhus coriaria*), welche unter dem Namen Schmack aus Südeuropa und dem südwestlichen Asien kommen; die Gerbstoffe der Bablah-Hülsen (von *Acacia nilotica Del.*, *A. arabica Willd.*); der als Dividivi bezeichneten Hülsen von *Caesalpinia coriaria Willd.* der sog. Myrobalanen (Früchte von *Terminalia Chebula Roxb.* u. a.), der als Valonen, Velany bezeichneten Fruchtbecher verschiedener Eichenarten, welche letzteren gewöhnlich noch unter dem alten Namen *Quercus Aegilops* zusammengefasst werden; nach Kotschy stammen indessen die griechischen und kleinasiatischen Valonen von der von ihm aufgestellten Gruppe der Pachylepten von *Quercus* ab, zu welcher *Quercus graeca K.*, *Q. Vallonea K.* und *Q. oophora K.* gehören. An diese zahlreichen gerbstoffhaltigen Pflanzentheile reihen sich die gerbstoffhaltigen Extrakte des Handels: Catechu und Kino. Auch diese sind normale Excrete, welche im Kernholze, in der Rinde oder in Zweigen und Blättern mehrerer Bäume und Sträucher abgelagert waren und aus diesen dargestellt wurden.

b) Pathologische gerbstoffhaltige Excrete. Diese pathologischen Gebilde heissen bekanntlich ganz allgemein Gallen oder Galläpfel. S. Gallae.

Nachdem wir soeben die den augenblicklichen Verhältnissen entsprechende Anschauung über die Gerbstoffe wiedergegeben haben, wollen wir nicht unterlassen zu erwähnen, dass dabei noch manches unklar ist, hauptsächlich, weil man sich daran gewöhnt hat, unter „Gerbstoff“ wahrscheinlich sehr verschiedenartige Körper zusammenzufassen, die auf Eisensalze reagiren, Eiweissstoffe fällen u. s. w. Ebenso stehen sich die Ansichten über die Rolle, welche die Gerbstoffe im Pflanzenkörper spielen, noch schroff gegenüber: Während einerseits (Gregor Kraus) angenommen wird, dass aller gebildete Gerbstoff keine weitere Umwandlung erleidet, sondern höchstens von seinem Entstehungsorte fortwandert, nimmt man andererseits (Westermeier) an, dass der Gerbstoff in vielen Fällen ein wichtiges Zwischenprodukt des Stoffwechsels, besonders bei der Entstehung von Kohlehydraten sei. Die oben gegebene Eintheilung entspricht dieser letzteren Anschauung.

Häufig findet man in Lehrbüchern noch die Eintheilung von R. v. Wagner, der ebenfalls in physiologische und pathologische Gerbsäure eintheilte. Er verstand unter physiologischer G., jede im normalen Lebensprocess von einer Pflanze hervorgebrachte Gerbsäure, also nach der obigen Eintheilung I. und II.a., unter pathologischer G., solche die einem Krankheitsprocess der Pflanze ihre Entstehung verdankt; obige Eintheilung II.b.

Villon hat angeblich Gerbstoff oder doch einen gerbstoffähnlichen Körper in der Käferart *Calandra granaria* aufgefunden.

Bezüglich der Nomenclatur der gerbenden Substanzen ist zu betonen, dass man sämmtliche Verbindungen, welche die zu Eingang dieses Abschnittes aufgeführten Eigenschaften besitzen, mit dem Namen Gerbstoffe umfasst. Einige der besser bekannten Gerbstoffe werden im Allgemeinen auch als Gerbsäuren bezeichnet, ohne dass man in dieser Beziehung besonders consequent wäre. Mit Recht bringt man bei der Nomenclatur die verschiedene Abstammung der Gerbsäuren durch Beifügung der betreffenden Pflanze zum Ausdruck. Man spricht und schreibt z. B. von:

> Gallusgerbsäure, Eichenrindengerbsäure (*Acidum quercitannicum*), Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Catechugerbsäure (*Acid. mimotannicum*), Kinogerbsäure (*Acid. coccoctannic.*), Fichtenrindengerbsäure (*Acid. pinitannic.*), Gelbholzgerbsäure (*Acid. morintannic.*), Filixgerbsäure (*Acid. filicitannic.*) etc.

Die Gerbsäure *κατ' ἐξοχήν* aber ist stets die Galläpfelgerbsäure, weil diese in ihren Eigenschaften am besten studirt ist.

In ihrer chemischen Zusammensetzung stimmen die Gerbstoffe bez. Gerbsäuren durchaus nicht untereinander überein, sie werden vielmehr durch spätere Untersuchungen sehr wahrscheinlich als sehr verschiedenartig zusammengesetzte Körper erkannt werden. Das ergiebt sich schon daraus, dass einige Gerbstoffe bei der trocknen Destillation Pyrogallol, andere Brenzcatechin liefern. Ausserdem gilt die Mehrzahl der Gerbstoffe noch heute für glycosidartige Substanzen, während für einige, z. B. für die Galläpfelgerbsäure, festgestellt ist, dass sie nicht Glycoside sind. — Das Capitel der Gerbstoffe gehört in der Chemie überhaupt noch zu den dunkelsten und am schwierigsten zu bearbeitenden.

Die **Darstellung** der offizinellen Gerbsäure (Gallusgerbsäure) erfolgt ausschliesslich aus den Galläpfeln, von denen hierfür nahezu ausnahmslos in Frage kommen: die Chinesischen Galläpfel mit etwa 65—70 Proz., die Japanischen mit 60—70 Proz. und die Aleppischen mit 55—65 Proz. Gerbsäuregehalt. Welche dieser Sorten zweckmässig zu verarbeiten ist, richtet sich nach dem Gehalte an Gerbsäure und dem jedesmaligen Preise der Gallen.

Um die nachfolgend aufgeführten Darstellungsvorschriften verstehen zu können, muss man sich nachstehende Verhältnisse vergegenwärtigen.

Die Galläpfel enthalten ausser Gallusgerbsäure noch (etwa 3 Proz.) Gallussäure, Zucker (3 Proz.), Ellagsäure, Stärke und Spuren flüchtigen Oeles, Harz, Fett u. Farbstoffe. Die Gerbsäure ist in Wasser, auch in Alkohol löslich, dagegen in absolutem Aether so gut wie unlöslich. In weingeisthaltigem Aether ist die Gerbsäure um so leichter und reichlicher löslich, je höher der Alkoholgehalt des Aethers ist. Schüttelt man einen alkoholisch-ätherischen Auszug von Galläpfeln mit einer entsprechenden Menge Wasser aus, so entzieht das Wasser der ätherisch-alkoholischen Lösung die Hauptmenge der Gerbsäure, sowie des Alkohols, während die überstehende ätherische Schicht die in Aether leichter löslichen Nebenbestandtheile (Gallussäure, Fett, Harz, Farbstoff) enthält.

Wesentlich für die Erlangung eines guten Präparates ist, dass man jede Verunreinigung durch Eisen ausschliesst, also den Gebrauch eiserner Geräthschaften durchaus vermeidet, reines destillirtes (eisenfreies) Wasser benutzt und das zu verarbeitende Material auch vor Ammoniak schützt. Das Pulvern der Galläpfel geschehe entweder in einem steinernen Mörser mit hölzernem Pistill oder in Mörsern aus Kupfer oder Messing. Die Galläpfel sind vor dem Pulvern einige (3) Minuten mit destillirtem Wasser durch heftiges Bewegen abzuwaschen, darauf mit sauberen Tüchern abzutrocknen und im Trockenschranke zu trocknen.

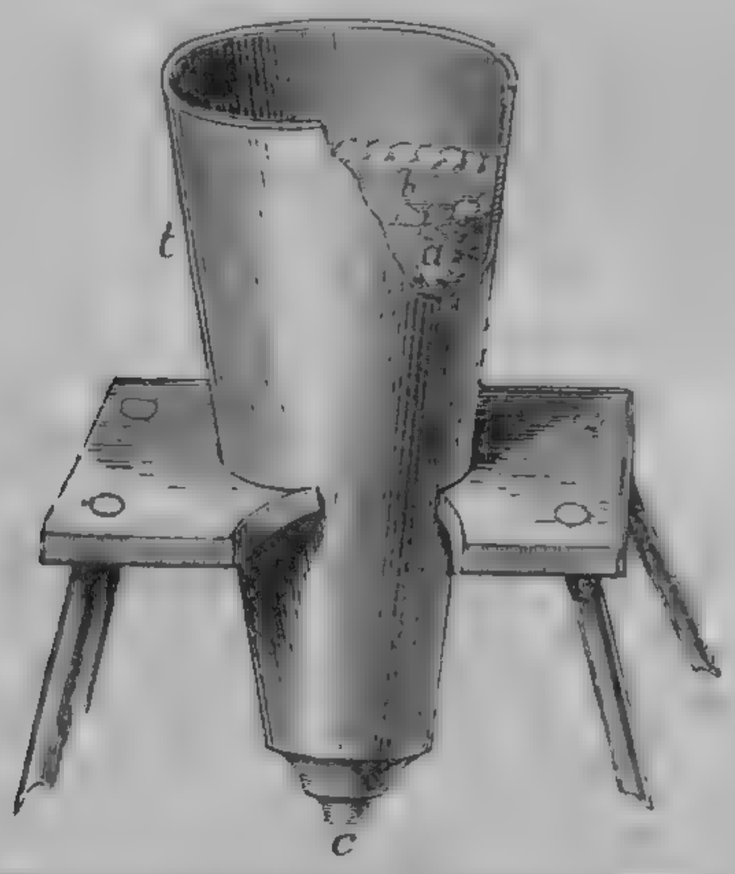


Fig. 40. Deplacirapparat zur Darstellung der Gerbsäure; derselbe ist während der Darstellung mit einem Deckel zu schliessen.

Fig. 41. Stechheber zur Darstellung der Gerbsäure.

Darstellung. a) Aus kleinasiatischen Galläpfeln. Als Extraktionsgefäss für kleinere Mengen kann man einen Stechheber oder grösseren Scheidetrichter benutzen, bei grösseren Quantitäten wendet man einen Deplacirtrichter aus Thon an, der vor der ersten Darstellung mit heissem Wasser auszulaugen ist, um etwa in der Glasur vorhandene, lösliche Bleisalze zu entfernen. Desgleichen können gut verzinnte Perkolatoren aus Messing oder Kupfer benutzt werden, doch entferne man von diesen alle Gummistopfen bez. Gummischläuche und ersetze sie durch Korkstopfen und Glasröhren bez. Glashähne.

Man schiebe in den verengten Theil eines Stechhebers oder Scheidetrichters, dessen Ausflussöffnung durch einen Korken (oder Glashahn) verschlossen ist, einen Bausch von entfetteter Watte, schütte auf diesen eine Lage linsengrosser, vom feinen Pulver durch Absieben befreiter Galläpfelstücke, hierauf eine Lage etwas kleinerer Stücke und fülle endlich das Gefäss mit grobem Galläpfelpulver bis zu $^3/_4$ seines Inhaltes an. Die Galläpfel übergiesse man alsdann mit einer Mischung von 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, so dass die Flüssigkeit 1—2 cm hoch über dem Pulver steht und auch stehen bleibt, wenn sich das letztere mit dem Lösungsmittel vollgesogen hat. Man verschliesst die Einfüllöffnung mit einem Stopfen und überlässt die Vorrichtung 2—3 Tage sich selbst, und sieht nur gelegentlich zu, ob etwa von der Aether-Alkoholmischung nachzugiessen ist.

Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man den unteren Stopfen (oder Glashahn), ebenso lüftet man vorsichtig den oberen Stopfen und lässt die Flüssigkeit in eine untergestellte Flasche ablaufen. Nach gutem Abtropfen schliesst man die untere Abflussöffnung wieder mit dem Kork, giesst nochmals von der Aether-Weingeistmischung auf und zieht sie wiederum nach 2—3 Tagen ab. Den Rückstand presst man entweder ab, oder man sammelt die in ihm enthaltene Menge der Aethermischung durch allmähliches Aufgiessen von Wasser. Durch Destillation des ablaufenden Wassers kann man einen Theil des Aethers zurückgewinnen; den Destillationsrückstand benutzt man zur Tintenfabrikation.

Die vereinigten ätherisch-alkoholischen Auszüge, welche nur die im Aether-Alkohol löslichen Bestandtheile der Galläpfel (Gerbsäure, Gallussäure, Ellagsäure, Fett, Harz, Chlorophyll, Farbstoff), nicht aber die nur in Wasser löslichen Bestandtheile enthalten, lässt man absetzen, decanthirt die klare Flüssigkeit nach erfolgter Klärung durch einen Bausch von entfetteter Watte und filtrirt den trüben Rest.

Der klaren alkoholisch-ätherischen Lösung setzt man nun $^1/_3$ ihres Volumens an destillirtem Wasser zu. Beide Flüssigkeiten, welche nicht über 15° C. warm sein sollen, schüttelt man einige Zeit kräftig durcheinander und überlässt sie alsdann 24 Stunden sich selbst. Es bilden sich alsdann drei Schichten, von denen die unterste eine conc. alkoholisch-wässrige Gerbsäurelösung ist, während die mittlere nur wenig Gerbsäure und viel Wasser enthält und die überstehende Aetherschicht neben sehr wenig Gerbsäure die in Aether leichter löslichen Gallussäure, Ellagsäure, Fett, Harz, Farbstoff etc. enthält. Die unteren Schichten werden von der obersten mittels eines Scheidetrichters oder eines Druckhebers getrennt.

Die alkoholisch-wässrige Gerbsäurelösung schüttelt man zur Reinigung mit $^1/_2$ Volumen Aether aus, trennt sie nach dem Absetzen von dem letzteren und dampft sie im Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe, oder zweckmässiger im Hager'schen Dunstsammler, welcher die Wiedergewinnung des noch in der Lösung vorhandenen Aethers gestattet, bis zur Sirupkonsistenz oder Extraktkonsistenz ab. Will man Gerbsäure in Pulverform gewinnen, so zieht man die extraktförmige Masse in Flocken aus und trocknet diese in Porzellanschalen oder auf Porzellantellern an einem staubfreien Orte bei mässiger Wärme aus, pulvert sie alsdann in einem Porzellanmörser und trocknet das Pulver vor dem Einfüllen nochmals nach.

b) Aus chinesischen Galläpfeln. Man extrahirt 10 Th. grobgepulverter Galläpfel, wie vorher angegeben, zweimal mit Alkohol-Aether, presst scharf ab, versetzt die filtrirten vereinigten Auszüge mit 2—3 Th. Wasser und destillirt den Alkohol und den Aether möglichst ab. Den Rückstand dampft man bei mässiger Temperatur zur Trockne, löst ihn alsdann in der $1^1/_2$fachen Menge Wasser auf, erwärmt die Lösung 1—2 Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers auf 60°, filtrirt nach dem Erkalten und Klären und verdunstet die Lösung alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne.

Acidum tannicum levissimum, leichtes Tannin oder krystallinisches Tannin. Man gewinnt es dadurch, dass man die sirupförmige Gerbsäurelösung auf Glastafeln aufstreicht, den Anstrich möglich rasch trocknet, die trockene Schicht mit harten Instrumenten abstösst und dann zerkleinert. Man erhält so die Gerbsäure in zarten, schaumartigen Schuppen, die sich besonders leicht in Wasser lösen, aber sehr voluminös sind, und selbstverständlich keine Krystalle darstellen.

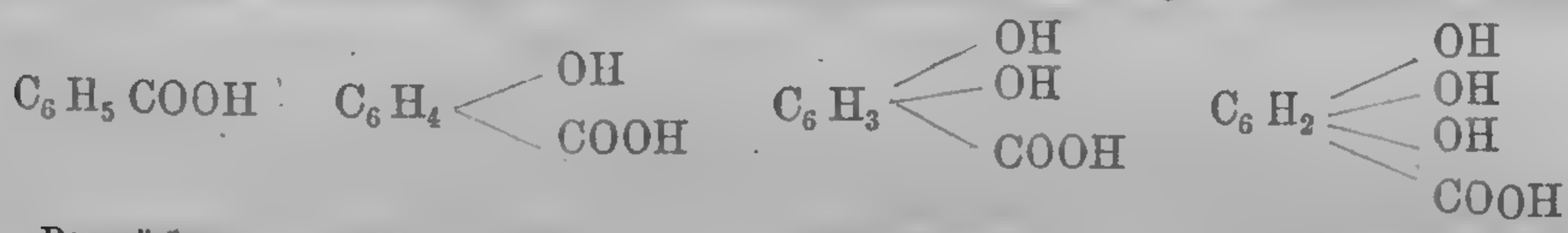
Gerbsäure in Nadeln, Tannin in Nadeln. Dieses Präparat wird von der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (D. R.-P. 10076) in folgender Weise dargestellt. Die Tanninlösung wird im Vacuum soweit eingedampft, dass die erkaltete Masse brüchig ist und nicht klebt. Diese Masse wird in einen kupfernen oder zinnernen Kessel gebracht, dessen Boden siebartig durchlöchert ist, so dass die erwärmte weiche Masse, unter Luftdruck durch die Löcher gedrängt, in Fäden hervor-

tritt und zu feinen Fäden sich ausziehen lässt (der Boden des Kessels ist 5 m über dem Erdboden). Diese Fäden fallen auf einen schnell rotirenden Holz- oder Metallcylinder, von welchem man das Präparat abnimmt und zerkleinert. Die spröden Tanninfäden brechen zu glänzenden, nadelförmigen Fragmenten, welche zwar wie Krystallnadeln aussehen, aber keineswegs Krystalle sind.

Reine Gerbsäure erhält R. Gartenmeister (D. R.-P. 51326) durch Ausziehen der Rohstoffe (Galläpfel) mit Essigäther. Wird der Essigäther abdestillirt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine Emulsion, aus welcher die ungelösten Stoffe durch lebhafte mechanische Bewegung, mittels geeigneter Rührvorrichtungen, Schütteln in Trommeln, Einblasen von Luft oder durch Ausschleudern zum Zusammenballen gebracht und darauf durch Filtriren abgeschieden werden können. Die nur wenig gefärbte Lösung der Gerbsäure wird alsdann zur Trockne gebracht. Beschleunigt wird die Entmischung der Emulsion durch Zugabe gepulverter, unlöslicher Substanzen, welche selbst auf die Gerbsäure nicht einwirken, wie Bimstein, Thon, Schwerspath, Kohle. — Eine andere Art der Abscheidung der in Wasser unlöslichen Stoffe aus der durch Essigäther aus den Rohmaterialien ausgezogenen Rohgerbsäure beruht darauf, dass in der wässrigen Lösung derselben gegen Gerbsäure indifferente Niederschläge erzeugt werden, welche die Verunreinigungen mit niederreissen. Besonders hierzu geeignet sind Niederschläge von solchen Schwefelmetallen, welche in schwachsaurer Lösung unlöslich sind. Man giebt zur wässrigen Lösung der Rohgerbsäure unter kräftigem Umrühren eine Lösung von Kupfer-, Blei- oder Zinkacetat oder -chlorid, leitet Schwefelwasserstoff ein und erwärmt auf 80—90° C. Das Schwefelmetall setzt sich dabei mit allen übrigen ungelösten Stoffen in dichten Flocken zu Boden.

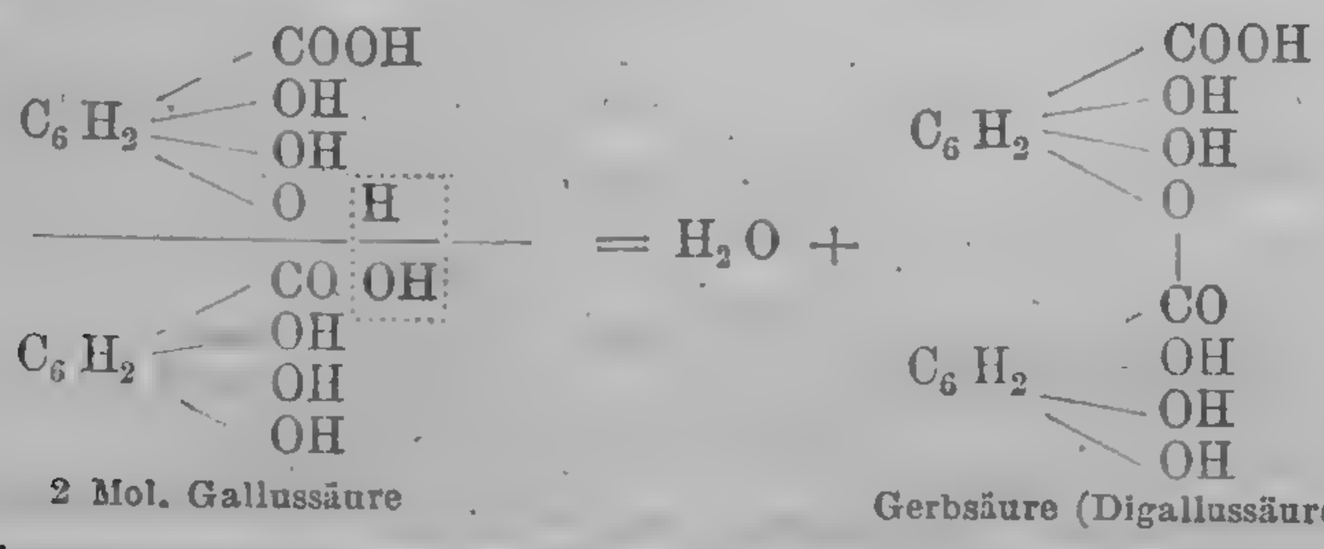
Chemie. Die Gerbstoffe wurden früher durchweg für Glykoside oder doch dieser Körperklasse nahestehende Verbindungen angesehen. Als Glykosid wurde auch die Galläpfelgerbsäure (Acid. tannic.) noch von Strecker aufgefasst, bis Schiff bewies, dass die Galläpfelgerbsäure nicht ein Glykosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure und zwar „Digallussäure“ sei. Wir müssen daher bei unserer Betrachtung mit der Gallussäure beginnen:

Die Gallussäure ist als eine Trioxy-Benzoësäure aufzufassen, wie nach folgende Zusammenstellung der in Frage kommenden Oxy-Benzoësäuren zeigt:



Benzoësäure — **Monoxy-Benzoësäure, z. B. Salicylsäure** — **Dioxy-Benzoësäure, z. B. Protocatechusäure** — **Trioxy-Benzoësäure (Gallussäure).**

Treten 2 Mol. Gallussäure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zusammen, so entsteht die Digallussäure oder Gerbsäure:



2 Mol. Gallussäure — **Gerbsäure (Digallussäure).**

Dass dieser nahe Zusammenhang zwischen Gallussäure und Gerbsäure in der That existirt, dafür sind — abgesehen davon, dass beide Säuren einander stets begleiten — folgende Beweise vorhanden:

1. Gerbsäure geht durch Wasseraufnahme leicht in Gallussäure über. Dieser Uebergang erfolgt z. B. beim Kochen einer wässrigen Gerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure, aber auch schon durch Gährungsvorgänge in einer wässrigen Gerbsäurelösung. So sind namentlich die Penicillium-Arten im Stande, Gerbsäure in Gallussäure umzuwandeln. Die schuppenartigen Aus-

scheidungen, welche sich in schimmelnden Gerbsäurelösungen bilden, bestehen aus Gallussäure:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O = 2\,\underset{\text{Gallussäure.}}{[C_7H_6O_5]}$$

2. Andererseits ist es aber möglich, durch Wasserabspaltung — z. B. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gallussäure — die Gallussäure wieder in Gerbsäure zurückzuverwandeln:

$$2\,\underset{\text{Gallussäure}}{[C_7H_6O_5]} = H_2O + \underset{\text{Gerbsäure.}}{C_{14}H_{10}O_9}$$

Die nahen Beziehungen zur Gallussäure machen es verständlich, weshalb Gerbsäure zum Theil die nämlichen Umwandlungsprodukte, z. B. Pyrogallol, giebt wie die Gallussäure.

Uebrigens nimmt man zur Zeit an, dass neben der Gerbsäure in den Galläpfeln auch ein Glykosid der Gerbsäure, d. h. eine ätherartige Verbindung von Gerbsäure mit Traubenzucker, vorkommt, ja es ist nicht unmöglich, dass dieses Glykosid überhaupt diejenige Form ist, in welcher die Gerbsäure in den Galläpfeln vorhanden ist und dass sich dasselbe im Verlaufe der Darstellung in Gerbsäure und Traubenzucker spaltet.

Die Gerbsäure ist eine Säure und bildet als solche mit Basen Salze, zerlegt z. B. kohlensaure Alkalien, allerdings nicht besonders energisch. Die Salze sind sämmtlich amorph, daher nicht gut charakterisirt, übrigens auch von sehr wechselnder Zusammensetzung.

Plumbum tannicum, Gerbsaures Blei, Bleitannat, entsteht beim Zusammenbringen von Gerbsäurelösung mit Bleiessig als rehfarbener Niederschlag und ist ein Bestandtheil des Ungt. Plumbi tannici.

Hydrargyrum tannicum oxydulatum, Gerbsaures Quecksilberoxydul, entsteht beim Zusammenreiben von Mercuronitrat mit Gerbsäure und Wasser und ist ein in Wasser unlösliches grünlich-gelbes Pulver mit etwa 40% Quecksilbergehalt.

Eigenschaften. Reine Gerbsäure bildet ein weissliches oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte lockere Massen (Acid. tannic. levissimum), oder nadelförmige Bruchstücke. Sie löst sich in weniger als 1 Th. Wasser, so wie in 2 Th. Weingeist zu einer bräunlich gelben, klaren, eigenthümlich, aber nicht ätherartig riechenden Flüssigkeit, ferner auch in 8 Th. Glycerin. Nahezu unlöslich ist Gerbsäure in reinem Aether, während sie in alkoholhaltigem löslich ist und wasserhaltigem Aether das Wasser entzieht. Unlöslich ist Gerbsäure in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, in fetten und ätherischen Oelen (mit Ausnahme des Bittermandelöles).

Bei dem Auflösen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verhalten sich nicht alle Gerbsäuresorten gleich. Sehr leicht löslich ist das sog. leichte Krystalltannin, während manche gepulverte Sorten bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel schwieriger löslich sind, beim Erwärmen zwar in Lösung gehen, aber die Lösung ist nicht ganz so klar als diejenige des ersteren Präparates. Es scheint, als ob diese Abweichung darauf beruht, dass sich während des Mahlens oder Trocknens wasserärmere Produkte bilden, welche erst allmählich unter Wasseraufnahme wieder in Gerbsäure übergehen und sich dann in Wasser lösen. Die wässrige Lösung schmeckt herb, zusammenziehend, jedoch nicht bitter, reagirt gegen blaues Lackmuspapier sauer und riecht schwach loheartig.

Bei Luftabschluss lassen sich wässrige Lösungen von Gerbsäure einige Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Bei Zutritt von Luft aber nehmen sie unter Aufnahme von Sauerstoff dunklere Färbung an. Die Gerbsäure geht in Gallussäure, bisweilen auch in Ellagsäure $C_{14}H_8O_9$ über. Ist in der Gerbsäure das schon erwähnte Glykosid der Gerbsäure s. vorher enthalten, so entsteht in der wässrigen Auflösung auch Traubenzucker. Die am häufigsten zu beobachtende Veränderung, welche Gerbsäurelösungen beim Aufbewahren erleiden, ist die, dass sich an der Oberfläche ein Rasen von Schimmelpilzen bildet und dass sich

krystallinische Ausscheidungen bemerkbar machen, welche aus Gallussäure bestehen. Eine so veränderte Lösung darf natürlich nicht mehr zur medicinischen Verwendung gelangen.

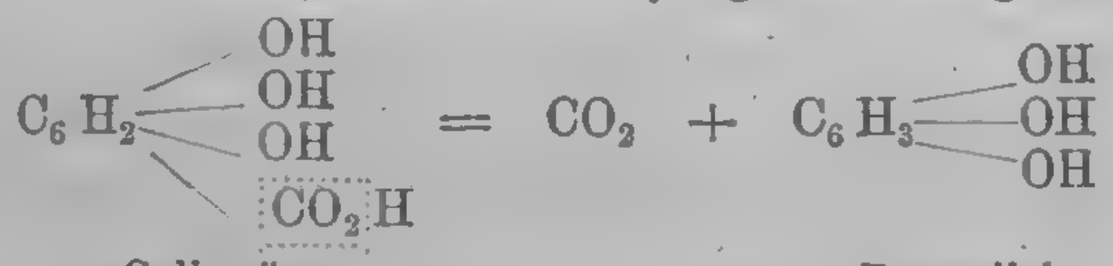
Aus der nicht zu sehr verdünnten, also z. B. 20proc. Lösung, wird durch Zusatz von conc. Schwefelsäure oder von Salzen, z. B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumacetat u. a. (nicht aber durch Kaliumnitrat und durch Natriumsulfat) die Gerbsäure ausgeschieden. Der Vorgang ist ein rein physikalischer, beruht darauf, dass der Gerbsäure das Lösungsmittel entzogen wird, und ist dem „Aussalzen der Seife und der Farbstoffe“ zu vergleichen.

Mit oxydsalzfreien Eisenoxydulsalzlösungen giebt Gerbsäure eine Färbung nicht. In conc. Gerbsäurelösungen ruft reines Ferrosulfat einen weissen, gallertartigen Niederschlag hervor, der sich an der Luft bläut. Durch Eisenchlorid dagegen entsteht in concentrirten Gerbsäurelösungen ein blauschwarzer Niederschlag, bei verdünnten Lösungen nur eine blauschwarze klare Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Ausscheidung dunkler Flocken und Bildung von Eisenoxydulsalz grün färbt; durch Zusatz von Schwefelsäure verschwindet die Färbung[1]). Blauschwarze Niederschläge geben Gerbsäurelösungen ferner mit den löslichen Salzen der Vanadinsäure, worauf die Darstellung der sog. Vanadintinten beruht.

Unlösliche Verbindungen verschiedenartiger Färbung geht die Gerbsäure ferner mit allen Schwermetallen (Pb, Cu, Hg, Sb, Bi) ein, doch besitzen die erzeugten Niederschläge keine constante Zusammensetzung. Alkalische Kupferlösungen, sowie Lösungen von Silber- und Goldsalzen werden durch Gerbsäure reducirt, ebenso Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen. S. vorher.

Unlösliche Verbindungen geht die Gerbsäure ferner ein mit den meisten Alkaloiden (daher wird sie als Antidot gegen Alkaloidvergiftungen empfohlen), mit zahlreichen Bitterstoffen bez. Glykosiden (z. B. Cannabin.), mit Stärke, den Eiweiss- und den Leimsubstanzen. Durch thierische Haut (Hautpulver) kann die Gerbsäure ihrer wässrigen Lösung völlig entzogen werden. Da sie aber nicht im Stande ist, die thierische Haut vor Fäulniss zu schützen (wie die in der Praxis benutzten Gerbstoffe), so kann sie zur Lederbereitung nicht benutzt werden.

Beim Erwärmen auf 150—160° färbt sich die Gerbsäure zunächst dunkler, bei weiterem Erhitzen (auf 210—215°) zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Pyrogallol, welche sich verflüchtigen, während im Rückstande Melangallussäure $C_6H_4O_2$ hinterbleibt. Die letztere bildet sich ausschliesslich, wenn Gerbsäure rasch erhitzt wird. Die Entstehung von Pyrogallol wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich beim Erhitzen zunächst zum Theil Gallussäure zurückbildet, welche in Pyrogallol übergeht.



Gallussäure Pyrogallol.

Wie schon erwähnt wurde, oxydiren sich Gerbsäurelösungen in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Ellagsäure s. w. u.

Sehr viel leichter erfolgt die Aufnahme von Sauerstoff (Oxydation der Gerbsäure) durch alkalische Lösungen der Gerbsäure. Eine Kalihydrat enthaltende Lösung der Gerbsäure geht beim Stehen an der Luft in Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$, beim längeren Kochen aber in Tannomelansäure (Oxychinon?) $C_6H_4O_3$ über. Da erstere Verbindung braunroth, letztere aber dunkelschwarz gefärbt ist, so erklärt sich daraus, dass alkalische Lösungen von Gerbsäure all-

[1]) Auf der Bildung der Eisentannate beruht die Benutzung der Gerbsäure zur Tintenfabrikation. Das Nachdunkeln der Gallus-Eisentinten beruht darauf, dass die Oxydulverbindungen des Eisens an der Luft allmählich oxydirt werden.

mählich nachdunkeln, ja schwarze Färbung annehmen können, selbst wenn sie eisenfrei[1]) sind.

Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Gerbsäure entsteht nach Schiff bei 70—80° Rufigallussäure, nach Löwe ein amorphes Produkt; durch verdünnte Schwefelsäure entsteht Gallussäure (neben Traubenzucker, dessen Menge sich nach dem vorhandenen Gerbsäure-Glykosid richtet); durch Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd etc. entstehen unter Kohlensäurebildung weitgehende Zersetzungsprodukte, deren Natur noch wenig bekannt ist. — Jod wird von wässrigen Gerbsäurelösungen in erheblicher Menge unter Bildung einer rothbraunen Flüssigkeit aufgenommen, in welcher sich durch Stärkelösung Jod nicht mehr nachweisen lässt; augenscheinlich ist daher das Jod chemisch gebunden.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt 1. ein weisses oder gelbliches Pulver, oder glänzende, kaum gefärbte lockere Massen. Hierzu ist zu bemerken, dass „ceteris paribus“ eine gegebene Gerbsäure um so weisser ausfällt, je ausgiebiger sie getrocknet wurde (wobei höchstwahrscheinlich die schon angeführten wasserärmeren Verbindungen entstehen), und je feiner der Grad der Pulverung ist, dass andererseits gerade diese weissen Sorten bei gewöhnlicher Temperatur nicht die am leichtesten löslichen sind. — 2. Die im Verhältniss 1 : 1 bereitete wässrige Lösung rieche schwach, eigenthümlich, aber nicht ätherartig. Es bezieht sich dies darauf, dass Gerbsäure und conc. Gerbsäurelösungen sehr hartnäckig Aether zurückhalten, welcher sich durch den „ätherartigen“ Geruch erkennen lassen würde. — 3. Löst man 1 gr Gerbsäure in 5 gr Wasser, so muss diese Lösung auf Zusatz von 5 ccm Weingeist klar bleiben; eine entstehende Trübung oder ein Niederschlag würde Anwesenheit von Dextrin anzeigen. Bleibt die Flüssigkeit nach Verlauf von 1 Stunde klar, so fügt man 10 ccm Aether hinzu; die Flüssigkeit muss auch jetzt klar bleiben, eine entstehende Trübung würde auf Anwesenheit von Zucker hinweisen. Da diese Prüfung thatsächlich 20 Proc. Zucker nicht erkennen lässt, so ersetze man sie zweckmässig durch folgende: 1 gr Gerbsäure werde in 10 ccm Weingeist gelöst und diese Lösung mit 5 ccm Aether vermischt. Reine Gerbsäure zeigt nur schwache Opalescenz, zuckerhaltige eine starke Trübung. 4. 1 gr Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren (also Bruchtheile eines Milligramms übersteigenden) Rückstand nicht hinterlassen. Durch Extraktion mit Aether dargestellte Gerbsäure ist fast aschefrei; die durch blosses Extrahiren mit Wasser erhaltene Gerbsäure weist in der Regel etwa 0,5 Proc. Asche auf, welche aus Calciumsalzen besteht. Absichtliche Beimengungen mineralischer Art würden natürlich bei dieser Prüfung ebenfalls gefunden werden.

Aufbewahrung. Da Gerbsäure gegen Licht nicht ganz unempfindlich ist, so ist sie zweckmässig vor Licht geschützt aufzubewahren. Es ist nothwendig, nur gänzlich trockene Gerbsäure in die Gefässe einzufüllen und die Gefässe vorher gut zu trocknen, andernfalls nehmen die Aufbewahrungsgefässe ein wenig anmuthendes Aeussere an. — In den Offizinen pflegt man eine $33^1/_3$ procent. Gerbsäurelösung vorräthig zu halten; man mache davon nicht zu viel vorräthig, beseitige die Lösung, wenn sie zu schimmeln beginnt und bewahre sie nicht in Gläsern mit Glasstopfen auf, weil diese sehr leicht eingekittet werden.

Wirkung und **Anwendung.** Gerbsäure ist ein Adstringens, Tonicum und Stypticum (blutstillendes Mittel) und besitzt in hohem Grade antiseptische Eigenschaften. In Substanz oder conc. Lösung wirkt sie corrodirend auf Schleimhäute und wird von diesen, sowie von der Haut resorbirt und zwar zum Theil als Alkalitannat, zum Theil als gallussaures Alkali. Die Ausscheidung erfolgt als Gallussäure durch den Urin.

---

[1]) Vergl. die Controverse über *Acid. tannicum* und Natriumbicarbonat. Pharm. Ztg. 1887.

In grösseren Gaben längere Zeit hintereinander gegeben, bewirkt sie Magenstörungen, Verminderung der Urinausscheidung, Verkleinerung der Milz.

Auf Grund ihrer blutstillenden und adstringirenden Eigenschaften, welche auch der resorbirten Gerbsäure als eine entfernte, mildere Wirkung zukommen, ferner wegen der antiseptischen Eigenschaften wendet man Gerbsäure an: Aeusserlich als blutstillendes Mittel bei Blutungen aller Art, bei eiternden Processen, bei Wundsein, bei Erkrankungen des Zahnfleisches, bei Tripper, Diphterie, gegen das Ausfallen der Haare u. s. w. Innerlich in Gaben von 0,05—0,25—0,5 gr bei inneren Blutungen, Durchfällen, Ruhr, Morbus Brightii.

Wegen ihrer Eigenschaft, mit Schwermetallen, sowie mit den meisten Alkaloiden unlösliche Verbindungen einzugehen, dient Gerbsäure als das gebräuchlichste Antidot bei Metall- und Alkaloidvergiftungen.

Technisch findet Gerbsäure eine sehr vielseitige Anwendung, z. B. in der Färberei zur Animalisirung der Faser, zur Tintenfabrikation, in der Bierbrauerei als Klärmittel.

Zur Bestimmung der Gerbsäure bez. von Gerbstoffen existiren völlig einwandsfreie Methoden zur Zeit überhaupt nicht. Conventionell wird die Loewenthal-v. Schroeder'sche Methode als relativ zuverlässig in der Technik fast ausschliesslich benutzt.

Dieselbe beruht darauf, dass man das Reduktionsvermögen einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit gegenüber Kaliumpermanganat feststellt und zwar vor und nach der Behandlung mit Hautpulver. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist gleich dem Reduktionswerth der Gerbsäure. Als Endpunkt der Oxydation gilt der Moment, in welchem eine verhältnissmässig grosse Menge Indigolösung durch das Kaliumpermanganat oxydirt ist. Man nimmt an, dass in dem Augenblicke, in welchem die Indigolösung oxydirt ist, auch alle Gerbsäure mit Sicherheit in die beabsichtigte Oxydationsstufe übergeführt ist.

Zur Ausführung der Loewenthal-v. Schroeder'schen Methode bedarf man:

1. Kaliumpermanganatlösung. 10 gr reinstes Kaliumpermanganat werden in destillirtem Wasser zu 6 Litern gelöst.
2. Indigolösung. 30 gr festes indigoschwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 Vol.) gebracht, dazu 3 Liter destill. Wasser gegeben und nach dem Auflösen filtrirt. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indigolösung zu $^3/_4$ Liter Wasser zugefügt; diese Lösung reduzirt dann etwa 10,7 ccm der Kaliumpermanganatlösung.
3. Hautpulver muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandttheile abgeben, welche Kaliumpermanganat reduziren. Man führe einen blinden Versuch damit aus.
4. Reinstes Tannin.

Titerstellung. Man löse 2 gr des lufttrockenen Tannins zu 1 Liter und bestimme von 10 ccm dieser Lösung den gesammten Kaliumpermanganatverbrauch unter Zusatz von $^3/_4$ Liter Wasser und 20 ccm Indigolösung, deren Reduktionswerth abgezogen wird.

Ferner bestimme man den Kaliumpermanganatverbrauch der Tanninlösung nach dem Behandeln mit Hautpulver. (50 ccm Tanninlösung werden in einer Glasstopfenflasche mit 3 gr vorher eingeweichtem und wieder stark abgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln 18—20 Stunden behandelt; dann filtrire man und titrire wieder 10 ccm).

Beträgt der Kaliumpermanganatverbrauch des Hautfiltrates nicht mehr als 10 Proz. des Gesammtverbrauches an Kaliumpermanganat, so ist das Tannin zur Titerstellung hinreichend rein. Man bestimmt alsdann durch Trocknen bei 100° den Wassergehalt und berechnet den Titer nach der Trockensubstanz des Tannins; die so gefundene Zahl giebt mit 1,05 multiplizirt den wahren[1]) Titer.

Die zu bestimmende Gerbstofflösung muss soviel Gerbsäure enthalten, dass 10 ccm nicht mehr und nicht weniger als 4,0—10 ccm Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.

Man bringt nun 10 ccm Gerbstofflösung in eine Porzellanschale, fügt 730 ccm destill. Wasser und 20 ccm Indigolösung hinzu und lässt nun aus einer Glashahnbürette

---

[1]) Die Erhöhung wird vorgenommen, weil das als Maass benutzte Tannin nie ganz rein ist.

so viel Kaliumpermanganatlösung unter starkem Umrühren zufliessen[1]), dass die gegen das Ende des Versuches grünliche Flüssigkeit grade goldgelb wird. (Gesammtverbrauch an Kaliumpermanganat.)

Dann digerirt man 50 ccm der zu untersuchenden Gerbstofflösung 18—20 Stunden mit 3 gr Hautpulver wie vorher angegeben und titrirt nun 10 ccm der filtrirten Lösung nach dem Verdünnen mit 730 ccm Wasser und dem Versetzen mit 20 ccm Indigolösung wiederum bis goldgelb.

Beispiel: Bei der Titerstellung wurden gefunden:

1 ccm Kaliumpermanganat = 0,00169 gr Gerbsäure
20 ccm Indigolösung = 21,40 ccm. $KMnO_4$
3 gr Hautpulver entfärben 0,3 „ „

Versuch:

Gesammtverbrauch an $KMnO_4$ vor dem Behandeln mit Hautpulver		33,3 ccm
Verbrauch an $KMnO_4$ nach dem Behandeln mit Hautpulver		24,5 ccm
	bleibt	8,8
	davon ab für 3 gr Hautpulver	0,3
	bleibt für 10 ccm Gerbsäurelösung	8,5 ccm.

8,5 × 0,00169 gr Gerbsäure = 0,014365 gr Gerbsäure.
Mithin enthalten 100 ccm Gerbsäurelösung = 0,14365 gr Gerbsäure.

In Nachstehendem sei noch die Zusammensetzung einiger wichtiger Gerbsäuren bez. Gerbstoffe, sowie einiger der Gallusgerbsäure nahestehender Verbindungen angegeben:

Eichenrindengerbsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$, ist verschieden von Gallusgerbsäure und giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht Gallussäure, sondern eine wasserärmere Verbindung (Böttinger).

Eichenholzgerbsäure = $C_{15}H_{16}O_{11} + 2H_2O$.

Chinagerbsäure = $C_{14}H_8O_9 + 2H_2O$. Durch Oxydation derselben entsteht Chinaroth.

Hemlockgerbsäure = $C_{20}H_{18}O_{10}$, in der Rinde von *Tsuga canadensis (L.) Carr.* würde der Eichenrindengerbsäure homolog sein (Böttinger).

Kaffeegerbsäure, $C_{15}H_{18}O_8$, in wässrigem Auszuge der Kaffeebohnen und -blätter, auch in den Blättern von *Ilex paraguayensis Lamb.* enthalten (Hlasiwetz).

Moringerbsäure, $C_{18}H_8O_{10}$ (?) ($C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$?), im Gelbholze von *Maclura tinctoria. Don.*

Hopfengerbsäure, $C_{25}H_{24}O_{13}$ (?), giebt beim Kochen mit verdünnter Säure Hopfenroth, $C_{19}H_{14}O_8$ (?).

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3COOH$, fällt Leim-, Eiweiss- und Alkaloidsalzlösungen nicht, geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 140° in Rufigallussäure über.

Rufigallussäure, $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$, ist ein Derivat des Anthracens.

Melangallussäure, $C_6H_4O_2$, entsteht durch Erhitzen der Gerbsäure.

Ellagsäure, $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, ist in geringer Menge in der Granatwurzelrinde, der Tormentillwurzel, den Galläpfeln und als ein Hauptbestandtheil in den Bezoarsteinen enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Luftsauerstoffes in Lösungen von Gerbsäure oder Gallussäure:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + O = H_2O + \underset{\text{Ellagsäure.}}{C_{14}H_8O_9}$$

Tannoxylsäure, $C_7H_6O_6$, entsteht in alkalischen Lösungen von Gerbsäure durch Oxydation an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O + 2O = 2\underset{\text{Tannoxylsäure.}}{[C_7H_6O_6]}$$

Tannomelansäure (Oxychinon?), $C_6H_4O_3$, entsteht durch Erhitzen alkalischer Gerbsäurelösungen an der Luft:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} + 2O = H_2O + 2CO_2 + 2\underset{\text{Tannomelansäure.}}{[C_6H_4O_3]}$$

---

[1]) Das Einfliessen hat entweder durch Eintröpfeln oder ccm für ccm zu geschehen und muss bei der Analyse genau so wie bei der Titerstellung vorgenommen werden.

Acidum tartaricum.

Weinsäure; Weinsteinsäure; Dioxybernsteinsäure; Sal essentiale Tartari; Acide tartrique; Tartaric acid.

Farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Verbreitung des Caramelgeruches verkohlende Krystalle, in 0,8 Theilen Wasser und in 2,5 Theilen Weingeist löslich.

Die wässerige Lösung der Weinsäure (1=3) giebt mit Kaliumacetatlösung einen krystallinischen, mit überschüssigem Kalkwasser einen anfangs flockigen, bald krystallinisch werdenden, in Ammoniumchloridlösung und in Natronlauge löslichen, aus der Lösung mit Natronlauge beim Kochen sich gelatinös abscheidenden, beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag.

Die wässerige Lösung der Weinsäure (1=10) darf durch Baryumnitrat- und Ammoniumoxalatlösung und, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, auch durch Calciumsulfatlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

0,5 g Weinsäure bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Geschichtliches. Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hatten Duhamel, Marggraf und Roulle d. J. im Weinsteine das Vorhandensein einer eigenthümlichen, an Alkali gebundenen Säure vermuthet, indessen gelang die Abscheidung der Weinsäure aus dem Weinstein 1769 Scheele, worauf Retzius sie 1770 in reinem Zustande darstellte. Das von Scheele angewendete und von Klaproth ausführlich beschriebene Verfahren dient in seinen Grundgedanken noch heute zur fabrikmässigen Gewinnung der Weinsäure. 1840 stellte Biot fest, dass Weinsäure rechtsdrehend sei, während Pasteur 1845 beobachtete, dass die Traubensäure optisch inaktiv sei und durch Bildung verschiedener Salze in rechts- und linksdrehende Weinsäure gespalten werden könne, Beobachtungen, welche zur Aufklärung der interessanten physikalischen Isomerie-Verhältnisse der Weinsäure und anderer Substanzen führten.

Vorkommen in der Natur. Weinsäure kommt im Pflanzenreich sehr verbreitet vor, theils frei, theils an Basen (Calcium, Kalium) gebunden, namentlich in den Weintrauben (Beeren von *Vitis vinifera* L.), in den Beeren von *Vitis silvestris* L., in den Tamarindenfrüchten (*Tamarindus indica* L.) und in den unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia* L.), während die reifen Früchte Aepfelsäure enthalten. In geringerer und wechselnder Menge findet sich Weinsäure in den Maulbeeren, in den Kartoffeln, in den Knollen von *Helianthus tuberosus* L., den Wurzeln von *Rubia tinctorum* L., den Blättern von *Chelidonium majus* L., der Gurke, der Meerzwiebel, in *Cetraria islandica* L.; reichlich auch in *Lycopodium complanatum* L., *Rumex acetosa* L., *Taraxacum officinale* Wigg., *Triticum repens* L. und in vielen sauren Früchten.

Künstlich entstanden wurde sie von Liebig aufgefunden in der bei der Kaliumdarstellung sublimirenden Masse neben krokonsaurem und oxalsaurem Kalium, ebenso in den Oxydationsprodukten beim Behandeln von Milchzucker mit heisser Salpetersäure. Heintz und Carlet erhielten sie durch Oxydation von Zuckersäure mit Salpetersäure. Schindler fand in einem über Jahr und Tag aufbewahrten Citronensaft, dass der grösste Theil Citronensäure sich in Weinsäure umgewandelt hatte. Liebig, Dessaignes, Hornemann u. a. beob-

achteten die Bildung der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Weinsäure neben Traubensäure als Folge der Oxydation des Stärkemehls, Rohrzuckers, Milchzuckers, Dextrins, Sorbins, der Glykose u. s. w.

Darstellung. Dieselbe geschieht in besonderen Fabriken; als Ausgangsmaterial dient der sog. halbraffinirte Weinstein (saures Kaliumtartrat) und das bei der Fabrikation der Säure abfallende, sogleich zu besprechende Calciumtartrat. Auch sollen Weinhefe und Weingeläger zur Weinsäurebereitung verwendet werden.

Die Darstellung zerfällt in mehrere Abschnitte: 1) in die Darstellung von Calciumtartrat, 2) in die Zersetzung desselben, 3) in die Reinigung und Krystallisation der abgeschiedenen Säure.

Man bringt den Weinstein in grosse, mit Bleiplatten ausgelegte Bottiche, die mit einem hölzernen, mit Blei belegten Rührwerk versehen sind, giebt die zehnfache Menge Wasser zu und leitet Dampf ein, um den Weinstein aufzulösen und die Lösung heiss zu erhalten. Unter Bewegen des Rührwerks wird in die kochende Flüssigkeit allmählich Schlemmkreide (Calciumcarbonat) eingetragen und zwar solange, als noch ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure stattfindet und die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, also Lackmuspapier röthet. 19 Th. Weinstein erfordern etwa 5 Th. Kreide. Die dabei stattfindende Reaktion besteht in der Bildung von Kaliumtartrat, Calciumtartrat und Wasser unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure.

$$\left(\begin{matrix}\mathrm{CH.OH.COOH}\\ \mathrm{CH.OH.COOK}\end{matrix}\right)2 + \mathrm{Ca\,CO_3} = \begin{matrix}\mathrm{CH.OH.COOK}\\ \mathrm{CH.OH.COOK}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{CH.OH.COO}\\ \mathrm{CH.CH.COO}\end{matrix}\!>\!\mathrm{Ca} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}$$

saures Kaliumtartrat, Weinstein — Calcium-carbonat — neutrales Kalium-tartrat — Calciumtartrat.

Die Sättigung des Weinsteins mit Kreide wird nicht bis zur vollständigen Neutralisation getrieben, um die Zersetzung der im Weinstein enthaltenen Magnesium-, Eisen- und Thonerdeverbindungen zu vermeiden, die sonst theils als Hydroxyde (Eisen und Aluminium), theils als Tartrat (Magnesium) mit in den Calciumtartratniederschlag übergehen würden, beim Vorhandensein freier Weinsäure jedoch in Lösung bleiben.

Während also durch die Fällung mit Kreide die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Weinsäure als unlösliches Calciumtartrat niedergefallen ist, befindet sich die zweite Hälfte noch als Kaliumtartrat in Lösung und wird, da die letztere Verbindung nicht durch Calciumcarbonat zersetzbar ist, durch Chlorcalcium oder meistens durch Calciumsulfat (Gyps), das bei der Fabrikation als Nebenprodukt abfällt, ebenfalls auf Calciumtartrat verarbeitet. Zu diesem Zweck setzt man der kochendheissen Flüssigkeit, in welcher sich noch der frühere Niederschlag befindet, solange breiiges Calciumsulfat oder gelöstes Calciumchlorid zu, bis eine erkaltete und filtrirte Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern mit Essigsäure keinen Weinstein (Kaliumbitartrat) mehr fallen lässt. Die Zersetzung des Kaliumtartrats mittels Calciumsulfat geht langsam und vollständig nur bei Siedehitze vor sich, während bei Anwendung von Chlorcalcium die Umsetzung eine erheblich leichtere ist. Auf etwa 10 Th. Schlemmkreide rechnet man 17 Th. Calciumsulfat. Die in dem Bottich befindliche Flüssigkeit enthält neben suspendirtem Calciumtartrat entweder Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid je nachdem Calciumsulfat oder -chlorid zur Zersetzung genommen war.

$$\begin{matrix}\mathrm{CH.OH.COOK}\\ |\\ \mathrm{CH.OH.COOK}\end{matrix} + \mathrm{Ca\,SO_4} = \begin{matrix}\mathrm{CH.OH.COO}\\ |\\ \mathrm{CH.OH.COO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{Ca} + \mathrm{K_2\,SO_4}$$

neutrales Kalium-tartrat — Calcium-sulfat — Calciumtartrat — neutrales Kaliumsulfat.

Die Lösung des Kaliumsalzes wird zur Krystallisation eingedampft, das Calciumtartrat aber gewaschen und schliesslich mit Hülfe von Filterpressen von dem Waschwasser befreit, das dann bei folgenden Zersetzungen des Weinsteins statt des Wassers Verwendung findet.

Zur Zersetzung des Calciumtartrats bedient man sich derselben oder ähnlicher Bottiche, wie angegeben, giebt zu dem noch feuchten Salz verdünnte Schwefelsäure und zwar soviel, dass dieselbe in geringer Menge vorwaltet, weil bei Mangel an Schwefelsäure Calciumbitartrat in Lösung gehen und die Krystallisation erschweren würde. Allerdings ist ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden, indem dadurch beim späteren Eindampfen eine Zersetzung der Weinsäure einträte. Den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem angeschlemmten und heiss erhaltenen Calciumtartrat

regulirt man nach einer herausgenommenen Probe. Dieselbe wird mit Weingeist gemischt, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Calciumsulfat abfiltrirt und nach Verdünnung die Lösung mit Baryumchlorid versetzt, wodurch eine schwache, aber deutliche Reaktion auf Schwefelsäure sichtbar sein muss. Bei der Behandlung des Calciumtartrats mit Schwefelsäure bilden sich freie Weinsäure und Calciumsulfat:

$$\begin{matrix}\text{CH . OH . COO}\\ \text{CH . OH . COO}\end{matrix}\!\!>\!\!\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca SO}_4 + \begin{matrix}\text{CH . OH . COOH}\\ \text{CH . OH . COOH}\end{matrix}\!\!>$$

Calciumtartrat — Schwefelsäure — Calciumsulfat — Weinsäure.

Den aus Calciumsulfat und Weinsäurelösung bestehenden Schlamm giebt man auf Kolatorien, welche wie die bei der Darstellung von Citronensäure benutzten beschaffen sind (s. S. 70), oder man wendet nach dem Auswaschen ebenfalls Filterpressen an. Die Waschwässer werden, da sie Weinsäure enthalten, zum Aussüssen anderer Calciumsulfatniederschläge benutzt, wobei sie sich zwar an Weinsäure, aber nicht an Calciumsulfat anreichern. Schliesslich wird die Weinsäurelösung in bleiernen Abdampfgefässen concentrirt, zum Absetzen des Calciumsulfats in Sedimentirfässer und dann in die Krystallisirgefässe gebracht. Das als Nebenprodukt abfallende Calciumsulfat benutzt man wie angegeben zur Zersetzung des neutralen Kaliumtartrats. Eine gefärbte Weinsäure macht man durch Digestion ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle, die mit Salzsäure behandelt ist, und die gleichzeitig auch die Eigenschaft besitzt, etwa vorhandenes Calciumsulfat aufzunehmen, farblos. — Die gesammelten Krystalle sind theils milchweiss, theils durchscheinend oder durchsichtig. Die milchweissen Krystalle sind Traubensäure, die durchscheinenden aber Rechtsweinsäure (s. Chemie). Die Trennung der beiden Säuren geschieht durch Auslesen der Krystalle.

Die zum medizinischen Gebrauche bestimmte Weinsäure muss in Porzellangefässen umkrystallisirt werden.

Chemie. Die Weinsäure hat die empirische Zusammensetzung $C_4 H_6 O_6$, ihr Molekulargewicht ist = 150. Als Constitutionsformel ist die folgende erschlossen worden:

$$\begin{matrix}\text{CH (OH)} - \text{COOH}\\ |\\ \text{CH (OH)} - \text{COOH}\end{matrix}$$

welche die Weinsäure als eine symmetrische Dioxybernsteinsäure erkennen lässt:

$$\begin{matrix}\text{CH}_2 - \text{COOH}\\ |\\ \text{CH}_2 - \text{COOH}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{CH (OH) COOH}\\ |\\ \text{CH (OH) COOH}\end{matrix}$$

Bernsteinsäure — Dioxybernsteinsäure (Weinsäure).

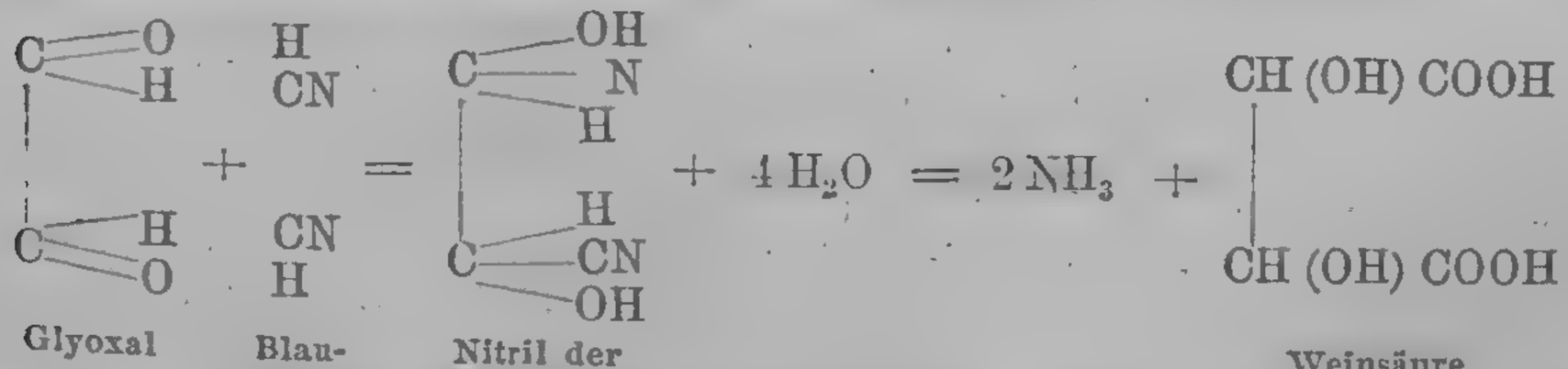
Die Richtigkeit dieser Constitutionsformel beweisen nachstehende Synthesen:

1. Erhitzt man Bibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxydhydrat[1]), so entsteht ein Gemenge von Traubensäure und inaktiver Weinsäure

$$\begin{matrix}\text{CH} & \overset{+}{\underset{+}{\text{Ag OH}}} & \\ | & \text{Br} & -\text{COOH}\\ \text{CH} & \text{Br} & -\text{COOH}\end{matrix} = 2\,\text{Ag Br} + \begin{matrix}\text{CH (OH) . COOH}\\ |\\ \text{CH (OH) . COOH.}\end{matrix}$$

Weinsäure

2. Lässt man auf den Aldehyd der Oxalsäure, auf Glyoxal, Blausäure einwirken,



Glyoxal — Blausäure — Nitril der Weinsäure — Weinsäure.

so entsteht ein Nitril, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Weinsäure und zwar in ein Gemisch von inaktiver Weinsäure und Traubensäure verwandelt werden kann.

[1]) Im feuchten Silberoxyd $Ag_2O + H_2O$ muss man die Existenz des Silberhydroxydes Ag . OH annehmen, $Ag_2O + H_2O = 2\,Ag . OH$.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angeführten Constitutionsformel besteht darin, dass die gewöhnliche Weinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu Bernsteinsäure reduzirt werden kann.

Merkwürdiger Weise sind nun nicht weniger als vier verschiedene Weinsäuren bekannt, welche sämmtlich das gleiche chemische Verhalten zeigen, sich aber unter einander durch gewisse physikalische Eigenthümlichkeiten unterscheiden. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse müssen wir annehmen, dass diese Säuren zwar sämmtlich die nämliche chemische Constitution[1]) besitzen, dass sie aber physikalisch isomer sind, sei es nun, dass diese Isomerie bedingt wird durch eine verschiedene Anordnung der einzelnen Atomgruppen im Raume, sei es, dass in einzelnen Fällen Polymerie vorliegt.

Es sind zu unterscheiden:

1. Rechtsweinsäure r^0
2. Linksweinsäure l^0
3. Traubensäure 0^0
4. Inaktive Weinsäure 0^0.

1. Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure oder Dioxybernsteinsäure, $C_4H_6O_6 = <^{CH.(OH).COOH}_{CH.(OH).COOH}$, ist die offizinelle Weinsäure, deren Vorkommen und Darstellung bereits oben beschrieben worden ist. Ueber ihre Eigenschaften zur Unterscheidung von den übrigen Modificationen s. w. u. Beim Schmelzen geht sie in Metaweinsäure, $C_4H_6O_6$, beim Erhitzen auf 180° in lösliches Weinsäureanhydrid (Tartrelsäure) $C_4H_4O_5$, über.

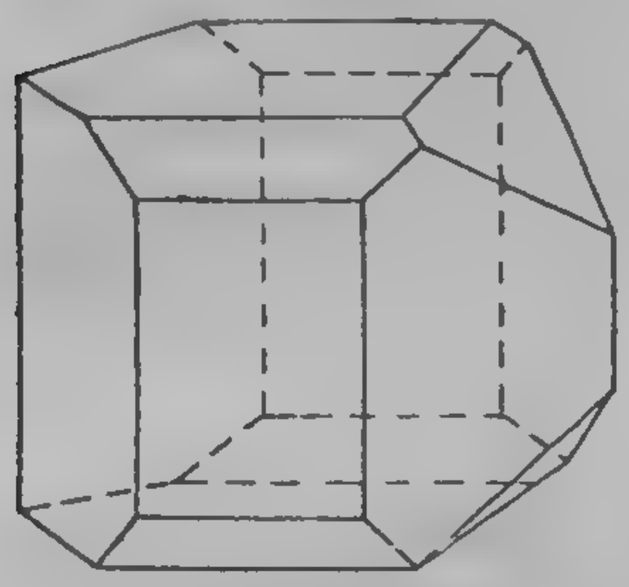


Fig. 42. Rechtsweinsäure.

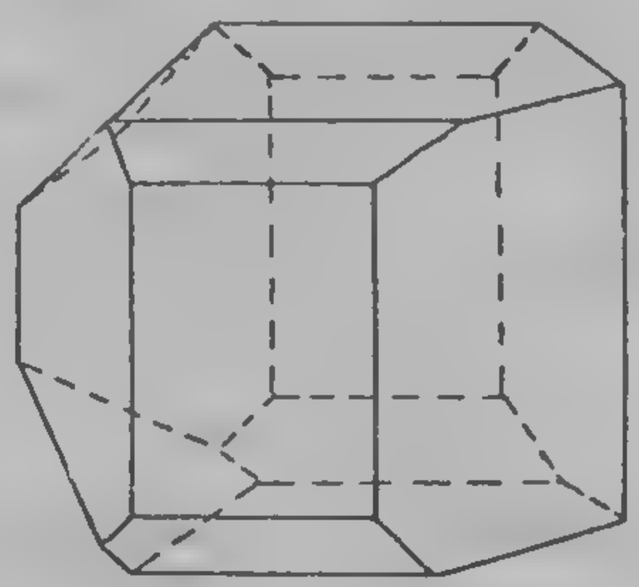


Fig. 43. Linksweinsäure.

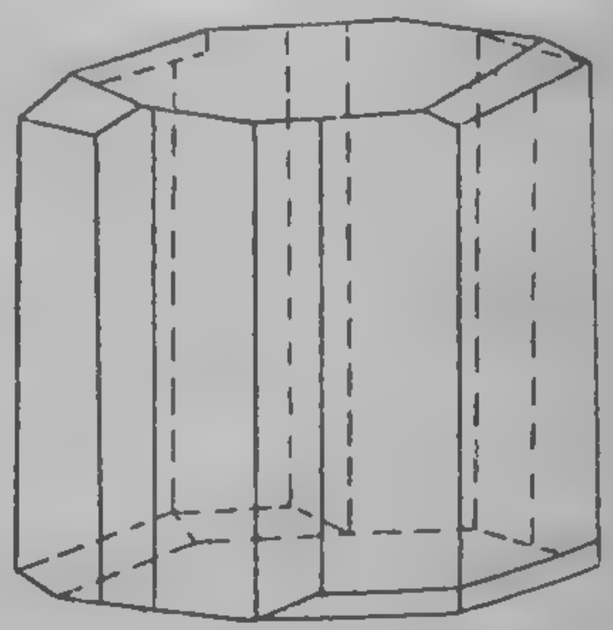


Fig. 44. Traubensäure.

2. Linksweinsäure (Antiweinsäure). Stellt man aus der Traubensäure das Natrium-Ammoniumdoppelsalz (traubensaures Natrium-Ammonium) dar, so erhält man ein Gemisch zweier verschiedener Krystallsorten, welche sich wie Bild und Spiegelbild verhalten: Die hemiedrischen Flächen der einen Sorte sind nach rechts, diejenigen der anderen nach links gewendet. Diese Krystalle lassen sich leicht durch Auslesen mechanisch trennen.

Scheidet man nun aus den Krystallen, deren hemiedrische Flächen nach links gewendet sind, die freie Säure ab, so erhält man die Linksweinsäure, durch Zersetzung der nach rechts gewendeten Krystalle erhält man die Rechtsweinsäure. Die Linksweinsäure stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der Rechtsweinsäure überein. Sie giebt die nämlichen Reaktionen, sie selbst und ihre Salze zeigen die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse, wie die Rechtsweinsäure. Ihre wässrige Lösung aber dreht genau so stark nach links, wie die gleichconcentrirte der Rechtsweinsäure nach rechts.

Abweichungen von der Rechtsweinsäure lassen sich nur nachweisen bei Salzen, welche beide Säuren mit optisch aktiven Basen bilden. So ist z. B. das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$ in absolutem Alkohol leicht löslich, während sich das linksweinsaure Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ erst in 340 Th. absolutem Alkohol bei 19° löst (Pasteur).

3. Traubensäure, $C_4H_6O_6 + H_2O$, kommt zuweilen im Saft der Weintrauben vor und wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten (s. Darstellung). Rechtsweinsäure geht schon durch Erhitzen mit Wasser, ebenso mit Salzsäure, namentlich bei Gegenwart von Thonerde in Traubensäure über. Bei der Oxydation von Schleimsäure, Lävulose und Inulin entsteht nur Traubensäure, nicht Weinsäure, ebenso

[1]) Dies ergiebt sich daraus, dass sämmtliche Weinsäuren bei der Reduktion die nämliche Bernsteinsäure liefern und dass die einzelnen Säuren in einander übergeführt werden können.

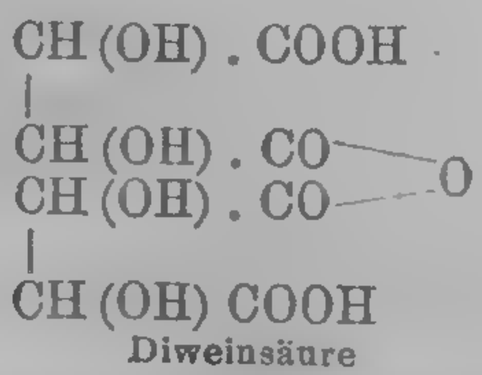
beim Erhitzen von rechts- und linksweinsaurem Cinchonin auf 170° bildet sich Traubensäure; dieselbe tritt überhaupt vielfach als Umwandlungsprodukt der Weinsäure auf.

Von den beiden vorigen Weinsäuren unterscheidet sich die Traubensäure durch ihren Gehalt an Krystallwasser, ihre trikline Krystallform, optische Inaktivität, geringere Löslichkeit in Wasser (1 : 5,8). — Traubensäure wird selbst durch Gypswasser gefällt, das traubensaure Calcium löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sofort niedergeschlagen (Unterschied von Weinsäure). Beim Krystallisiren des traubensauren Ammoniaknatrons tritt Spaltung in rechts- und linksweinsaures Salz ein. Bringt man in die übersättigte Lösung des Salzes einen Weinsäurekrystall, so krystallisirt, je nachdem man Rechts- oder Linksweinsäure genommen hatte, das Salz der betreffenden Säure aus. Andererseits ist auch möglich, die Traubensäure synthetisch darzustellen. Vermischt man nämlich concentrirte Lösungen von Rechtsweinsäure und Linksweinsäure, so vereinigen sich diese beiden unter Erwärmung sehr schnell zu Traubensäure, welche ihrer geringen Löslichkeit wegen sich in Krystallen ausscheidet. Es ist daher die Traubensäure als eine Verbindung gleicher Moleküle von Rechts- und Linksweinsäure aufzufassen und ihre Formel ist richtiger durch den Ausdruck $C_8H_{12}O_{12}$ oder r. $C_4H_6O_6$ + l. $C_4H_6O_6$ wiederzugeben. Die Salze der Traubensäure heissen Racemate.

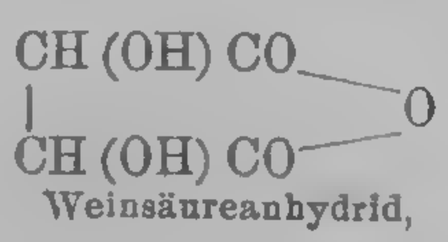
4. Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure, $C_4H_6O_6 + H_2O$, bildet sich neben Traubensäure beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°. Leichter erhält man sie durch zweitägiges Erhitzen von Weinsäure (auch Traubensäure) mit $^1/_{10}$ Th. Wasser auf 165°. Das saure Kaliumsalz dieser Säure ist sehr leicht löslich. Inaktive Weinsäure krystallisirt in rektangulären Tafeln, löst sich in 0,8 Th. Wasser, schmilzt bei 140°, unterscheidet sich sonst von Traubensäure dadurch, dass ihr Ammoniaknatriumsalz sich nicht in rechts- und linksweinsaures spalten lässt.

Eigenschaften. Die offizinelle, gewöhnliche oder Rechtsweinsäure erscheint in farblosen, durchscheinenden monoklinen Säulen oder zusammenhängenden Krystallkrusten, welche, da die Säure wasserfrei ist, luftbeständig sind. Beim Erhitzen verkohlen die Krystalle unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker (Caramel). Sie lösen sich in 0,8 Th. Wasser, in 2,5 Th. Weingeist, nicht in Aether. Eine wässrige Lösung von p gr Weinsäure in 100 ccm dreht bei 15° die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $[\rho]_D = 15{,}06 - 0{,}131$.

Beim Erhitzen auf 170° schmilzt die Weinsäure und geht dabei ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung in die isomere Metaweinsäure über, eine amorphe, gummiartige, hygroskopische Masse, welche schon bei 120° schmilzt und beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung wieder in gewöhnliche Rechtsweinsäure übergeht. Wird Weinsäure etwas über 180° hinaus erhitzt, so geht sie unter Wasserabgabe in anhydridartige Verbindungen, und zwar zunächst in die unkrystallisirbare Diweinsäure $C_8H_{10}O_{11}$ (= Tartralsäure, Tartrylsäure), sodann in Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ (= Tartrelsäure) über.



Diweinsäure



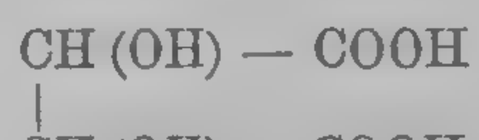
Weinsäureanhydrid,

welche durch Kochen mit Wasser auch noch in gewöhnliche Weinsäure zurückverwandelt werden können.

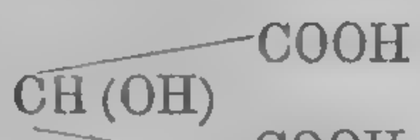
Bei weiterem Erhitzen, über 180° hinaus (Destilliren), erfolgt unter Braunfärbung und Verbreitung von Caramelgeruch tief greifende Zersetzung. Unter den hierbei resultirenden flüchtigen Produkten sind die wichtigsten die Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und die Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.

Conc. Schwefelsäure löst die Weinsäure in der Kälte langsam auf, ohne sie wesentlich zu verändern, beim Erwärmen auf etwa 50° jedoch erfolgt Dunkelfärbung, bez. Verkohlung, wobei Kohlenoxyd, Kohlensäure und Schwefeldioxyd entweichen. (Unterschied von Citronensäure, s. d.)

Durch mässige Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (d. i. Tartronsäure) über, indem eine Hälfte ihres



Weinsäure



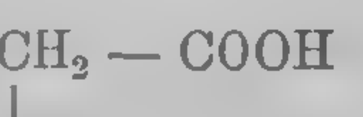
Oxymalonsäure

Moleküls zur Carboxylgruppe verbrannt wird.

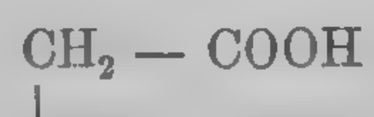
Durch starke Oxydationsmittel wird Weinsäure zu Ameisensäure, Kohlensäure, bez. Oxalsäure oxydirt.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht die Weinsäure zunächst in Aepfelsäure, sodann in Bernsteinsäure über.

Weinsäure



Aepfelsäure



Bernsteinsäure.

Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure und liefert als solche zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Die Salze heissen Tartrate. Ausserdem ist sie charakterisirt durch das bemerkenswerthe Verhalten, eine Reihe wichtiger Doppelsalze zu bilden, indem die H-Atome der beiden Carboxylgruppen durch verschiedenartige Metallatome (oder Atomgruppen) ersetzt werden.

Von den Salzen seien hier kurz folgende aufgeführt:

saures Tartrat

neutrales Tartrat

Doppelsalz der Weinsäure.

Kaliumtartrat, saures, $C_4H_5O_6K$, Kalium bitartaricum, Weinstein, schwer löslich, s. *Tartarus depuratus.*

Kaliumtartrat, neutrales, $C_4H_4K_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$, leicht löslich, s. *Kalium tartaricum.*

Natriumtartrat, saures, $C_4H_5O_6Na + H_2O$. *Natrium bitartaricum*, in 10 Th. Wasser löslich. Natriumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$. *Natrium tartaricum*, in 3 Th. Wasser löslich.

Ammoniumtartrat, saures, $C_4H_5O_6(NH_4)$, Ammoniumbitartrat, in 50 Th. kaltem Wasser löslich.

Ammoniumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6(NH_4)_2$, in Wasser leicht löslich.

Calciumtartrat, saures, $(C_4H_5O_6)_2Ca$, entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem, neutralen Calciumtartrat in heisser Weinsäurelösung. Rhombische Krystalle, in 40 Th. Wasser löslich.

Calciumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, entsteht durch Umsetzung von Calciumchlorid mit neutralen Alkalitartraten, als ein amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Leicht löslich in Säuren, desgleichen in Chlorammonium. Durch Natron- oder Kalilauge wird es in der Kälte gelöst und fällt beim Kochen der Lösung als Gallerte wieder aus. (Charakteristisch.)

Strontiumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$ und

Baryumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Ba + H_2O$, bilden schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Magnesiumtartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$, weisse Krusten, in 120 Th. Wasser löslich.

Zinktartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Zn + H_2O$, weisses, schwer lösliches Krystallpulver.

Ferrotartrat, $C_4H_4O_6Fe + aq.$, blassgrünliches Pulver, und Ferritartrat, $(C_4H_4O_6)_3 . Fe_2$, schmutziggelbes Pulver, sind nicht besonders gut charakterisirt.

Kupfertartrat, neutrales, $C_4H_4O_6 . Cu + 3H_2O$, bläulichgrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Bleitartrat, neutrales, $C_4H_4O_6Pb$, weisses, in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Mercurotartrat $(C_4H_4O_6) . Hg_2$, Mercuritartrat, $C_4H_4O_6 . Hg$, Silbertartrat, $C_4H_4O_6 . Ag_2$, sind weisse, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Niederschläge bez. Pulver.

Von Doppelsalzen sind die wichtigsten:
Kalium-Natriumtartrat, $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, s. *Tartarus natronatus.*
Kalium-Ammoniumtartrat, $C_4H_4O_6K(NH_4) + {}^1/_2 H_2O$ = *Tartarus ammoniatus.*
Antimonyl-Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2 H_2O$. Weinsaures Antimonyl-Kalium, Brechweinstein s. *Tartarus stibiatus.*

Wichtig ist das Verhalten der Weinsäure gegenüber den Metallen. Sie reducirt Gold-, Silber-[1]) und Platinsalze in der Wärme und verhindert die Fällung gewisser Metalloxyde durch Alkalien und durch Schwefelalkalien, wahrscheinlich in Folge Bildung löslicher Doppelsalze.

So verhindert die Weinsäure die Ausfällung von Antimonoxyd aus Antimonsalzlösungen durch Alkalien, bez. bringt sie bereits entstandene Niederschläge von Antimonoxyd wieder in Lösung. — Sie verhindert die Ausfällung von Kupferoxydhydrat und Kupferoxyd aus Kupfersalzen durch ätzende Alkalien in der Kälte und beim Erhitzen, worauf die Darstellung der Fehling'schen Lösung sich gründet. Ebenso verhindert sie das Fällen von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen durch Natronhydrat, Kalihydrat, Ammoniak, selbst durch Schwefelammonium.

Aether der Weinsäure entstehen schon beim Erhitzen von Weinsäure mit Alkoholen, ja sogar schon beim Aufbewahren der betreffenden alkoholischen Lösungen; indessen haben diese Aether bisher praktische Verwendung nicht gefunden.

Reaktionen der Weinsäure.

Die wässerige Lösung (1 : 2) giebt mit Kaliumacetatlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Weinstein (Kaliumbitartrat), der in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, freien Mineralsäuren, nicht aber in Essigsäure oder in Weingeist löslich ist. In verdünnten Lösungen scheidet sich daher der Weinsteinniederschlag auf Zusatz von Weingeist ab:

$$\begin{matrix}CH.OH.COOH\\CH.OH.COOH\end{matrix} + CH_3.COOK = \begin{matrix}CH.OH.COOH\\CH.OH.COOK\end{matrix} + CH_3.COOH$$

Weinsäure — **Kaliumacetat** — **Kaliumbitartrat (Weinstein)** — **Essigsäure.**

Giebt man zu der Weinsäurelösung Kalkwasser im Ueberschuss oder zu einer Lösung eines neutralen Tartrats Calciumchlorid, so entsteht schon in der Kälte ein weisser, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und aus weinsaurem Calcium (Calciumtartrat), $\begin{matrix}CH.OH.COO\\CH.OH.COO\end{matrix}>Ca$, besteht. Dieser Niederschlag löst sich in Weinsäure, in Ammoniumchlorid (Unterschied von Traubensäure) und in Natronlauge. Kocht man die Lösung in Natronlauge, so scheidet sich Calciumtartrat wieder gelatinös ab, löst sich aber beim Erkalten wieder auf. Die Fällung des Calciumtartrats wird durch Ammoniaksalze verzögert, durch Milchsäure wesentlich verhindert. Durch Gipslösung entsteht in der wässrigen Weinsäurelösung kein Niederschlag (Unterschied von Traubensäure, s. Chemie).

Prüfung. Dieselbe beschränkt sich nach dem Arzneibuch auf Nachweis von Schwefelsäure, Calcium, Traubensäure, Metallen und feuerbeständigen anorganischen Substanzen.

1. Schwefelsäure, von der Fabrikation herrührend, verursacht das Feuchtwerden der Weinsäurekrystalle und ebenso des aus diesen dargestellten Pulvers. Zur Prüfung wird 1 gr Säure in 10 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung etwas (4—5 Tropfen) Baryumnitratlösung gegeben. Eine etwa entstehende weisse Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag, durch Zusatz weniger Tropfen von Salzsäure nicht verschwindend, zeigt Baryumsulfat an, mithin die Gegenwart von Schwefelsäure.

---

[1]) Hierauf beruht die Versilberung von Glas durch weinsaure Salze und Silbernitrat.

2. Calcium kann entweder als Sulfat oder als Tartrat vorhanden sein. Im ersteren Falle würde Baryumnitrat bereits eine Reaktion hervorgerufen haben.

Zum Nachweis von Calcium wird ebenfalls die 10procent. Weinsäurelösung benutzt, indem zu 10 ccm derselben 4—5 Tropfen Ammoniumoxalatlösung gemischt werden.

Sind Calciumsalze zugegen, so scheidet sich das in Weinsäure nur wenig lösliche Calciumoxalat als weisse Trübung oder weisser Niederschlag ab.

Schärfer ist die Reaktion, sobald vor Zugabe des Ammoniumoxalats die Weinsäurelösung durch Ammoniak abgestumpft wird, da, wie angegeben, Calciumoxalat in freier Weinsäure nicht absolut unlöslich ist.

Eine mehr wie Spuren Calciumsulfat oder Oxalat enthaltende Weinsäure löst sich auch nicht ganz klar in Weingeist.

3. Traubensäure ev. mehr als Spuren Oxalsäure werden durch Gipswasser in der mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion neutralisirten Lösung (1 = 10) nachgewiesen. Oxalsäure kann nur zufällig als Verunreinigung vorkommen. 10 gr einer 10procent. Weinsäurelösung erfordern zur Sättigung 2,267 gr offizinelle Ammoniakflüssigkeit. Wägt man statt der letzteren Menge zu 10 gr Weinsäurelösung 2,1 gr Ammoniak, mischt dann etwa das gleiche Volumen der Flüssigkeit an Gipswasser zu, so entsteht, sobald Traubensäure oder Oxalsäure vorhanden ist, ein weisser Niederschlag der betreffenden Calciumsalze. Zu beachten ist, dass, da die Lösung schwach sauer reagiren muss, man sich nach dem Zusatz von Ammoniak zu überzeugen hat, dass Lackmuspapier schwach geröthet wird, weil sonst auch durch etwa vorhandenes oder gebildetes Calciumtartrat eine Trübung oder ein Niederschlag entstehen würde — wenn auch erst nach längerer Zeit, da Ammoniaksalze die Fällung verzögern, aber nicht ganz verhindern.

Liegt Weinsäure in Krystallen vor, so unterscheidet man die Traubensäure von der ersteren durch die milchweisse Beschaffenheit der Krystalle, während die Weinsäurekrystalle durchscheinend sind.

4. Von Metallen können Blei, Eisen und Kupfer vorhanden sein. Zur Prüfung wird ebenfalls eine mit Ammoniak fast neutral gemachte 10procent., wässrige Lösung der Säure wie zu der vorigen Prüfung benutzt, zu der hier Schwefelwasserstoff gegeben wird. Ist Blei oder Kupfer gegenwärtig, so erscheint entweder eine Braunfärbung bei geringen Mengen oder ein schwarzer Niederschlag von Metallsulfid, sobald grössere Quantitäten vorhanden sein sollten. Eisen dagegen giebt unter diesen Umständen eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (s. unter Eigenschaften). Über das Vorkommen von metallischem Blei vergl. unter **Acidum citricum S. 75.**

5. Feuerbeständige, anorganische Substanzen können Calcium, Aluminium, Kalium (von unzersetztem Weinstein herrührend) sein. Das Veraschen von 0,5 gr Weinsäure, von der man, sobald Krystalle vorliegen, eine Stichprobe entnahm, geschieht entweder im offenen Platintiegel oder auf einem Platindeckel über freiem Feuer. Hierbei schmilzt zunächst die Säure, bräunt sich mehr und mehr, die Masse bläht sich auf und verkohlt. Beim weiteren Erhitzen wird die Kohle völlig verbrannt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, während bei Gegenwart der angegebenen Substanzen eine weisse oder graue Asche hinterbleibt, die sich in Säuren unter Brausen löst, von Weinstein oder Calciumtartrat herrührend. Calciumsulfat bleibt als solches zurück, Aluminium als Thonerde, Al_2O_3. Spuren eines Rückstandes werden sich stets bemerkbar machen, weshalb das Arzneibuch auch nur von einem „nicht wägbaren“ Rückstand spricht.

Wenn auch dieser Begriff nicht ganz präzise ist, so ist man stillschweigend dahin übereingekommen, dass unter „nicht wägbar“ eine Menge von 0,005 gr und weniger zu verstehen sei.

Aufbewahrung. Dieselbe geschieht in verschlossenen Glasgefässen an einem kühlen Orte. Lösungen der Weinsäure sind nicht längere Zeit haltbar, da sich in ihnen, wie in denen der Tartrate, bald Schimmelpilze entwickeln.

Volumgewicht der **Weinsäure** bei + 15° (Gerlach).

Vol.-Gew.	Proz. $C_4H_6O_6$	Vol.-Gew.	Proz. $C_4H_6O_6$	Vol.-Gew.	Proz. $C_4H_6O_6$
1,0045	1	1,0969	20	1,2078	40
1,0090	2	1,1072	22	1,2198	42
1,0179	4	1,1175	24	1,2317	44
1,0273	6	1,1282	26	1,2441	46
1,0371	8	1,1393	28	1,2568	48
1,0469	10	1,1505	30	1,2696	50
1,0565	12	1,1615	32	1,2828	52
1,0661	14	1,1726	34	1,2961	54
1,0761	16	1,1840	36	1,3093 (ge-	56
1,0865	18	1,1959	38	1,3220 sättigt)	57,9

Das Pulvern der Weinsäure-Krystalle. Von dem Pulver der Weinsäure verlangt man, dass es fein und sehr weiss sein soll. Beim Zerstossen in einem metallenen Mörser wird das Pulver durch Metall verunreinigt, daher schmutzig und unansehnlich. Die Pulverung muss daher in einem steinernen oder porzellanenen Mörser vorgenommen werden, welche Arbeit etwas schwer fällt, weil die Krystalle sehr hart sind. Um vieles leichter ist die Pulverung, wenn man die Weinsäurekrystalle in einer porzellanenen Schale mit ½ Th. kochendem Wasser übergiesst, die Lösung unter beständigem Umrühren mit einem Porzellanstabe bis zur Trockne abdampft und diese krümliche, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse im Mörser zu feinem Pulver zerreibt. Hierbei allen Staub abzuhalten, ist selbstverständlich nothwendig.

Die **Anwendung** der Weinsäure ist im Ganzen dieselbe wie diejenige der Citronensäure, welche letztere jedoch wegen ihres milderen sauren Geschmackes in Limonaden vorgezogen wird. Da die Citronensäure mit Natriumbicarbonat leicht feucht werdende Mischungen giebt, so wird zu Brausepulvern meist Weinsäure genommen. Längere Zeit oder in starken Dosen genommen greift die freie Weinsäure die Verdauungswege an und erzeugt Blutleere. Dosis 0,1—0,45 in verdünnter Lösung mit Zucker. Weinsaure Alkalien werden im Organismus zu Alkalicarbonaten verbrannt, daher machen Alkalitartrate das Blut alkalisch.

Vidal empfiehlt die Weinsäure als Zerstörungsmittel der Pseudomembranen bei Diphtheritis. Sie verwandelt dieselben in gelatinöse Massen und erleichtert auf diese Weise die Abstossung derselben. Er wendet eine Lösung von 10 Th. Weinsäure in 15 Th. Glycerin und 25 Th. Pfefferminzwasser an. Nach ungefähr 3 Stunden der Anwendung sollen die kranken Theile mit Citronensaft gereinigt werden.

Die Wirkung der Weinsäure stimmt auch mit derjenigen der Citronensäure überein, nur ist ihr Geschmack weniger angenehm, sie ist aber bedeutend billiger im Preise. Die Brausepulver mischt man jetzt häufig aus der granulirten Weinsäure, *Acid. tartaric. granulatum*, welche zu einem billigen Preise zu erlangen ist.

Technische Verwendung findet Weinsäure in der Färberei zu Aetzbeize für Türkischroth.

Acidum trichloraceticum.

Trichloressigsäure.

Farblose, leicht zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle von schwach stechendem Geruche und stark saurer Reaktion, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, bei etwa 55° schmelzend, bei etwa 195° siedend und ohne Rückstand sich verflüchtigend. Die Krystalle entwickeln, mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, Chloroform.

10 ccm der wässrigen Lösung (1=10), mit 2 Tropfen Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden. Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Die Trichloressigsäure wurde 1839 von Dumas durch Chloriren der Essigsäure gewonnen; Kolbe studirte sie näher und zeigte ihre Entstehung aus wasserfreiem Chloral und rauchender Salpetersäure. Clermont gab 1871 und 1885 zwei Vorschriften, sie aus Chloralhydrat darzustellen.

Bildung und Darstellung. Trichloressigsäure entsteht nach mehreren interessanten Bildungsweisen, von denen die zuerst angeführte grundlegend für die Entwickelung der Substitutionstheorie gewesen ist: Sie entsteht:

1. durch Einwirkung von Chlorgas auf conc. Essigsäure im Sonnenlichte (Dumas).

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2} = \underset{\text{Salzsäure}}{3\,HCl} + \underset{\text{Trichloressigsäure,}}{CCl_3COOH}$$

2. durch Einwirkung von Chlor auf Perchloräthylen bei Gegenwart von Wasser (Kolbe).

$$\underset{\text{Perchlor-äthylen}}{C_2Cl_4} + 2\,H_2O + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = 3\,HCl + \underset{\text{Trichloressig-säure,}}{CCl_3COOH}$$

3. durch Oxydation von wasserfreiem Chloral mittels rauchender Salpetersäure (Kolbe),

Fig. 45.

4. durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (z. B. rauchender Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat) auf Chloralhydrat (Clermont, Seubert). Für die praktische Darstellung kommt nur die Oxydation des Chlorhydrates mittels rauchender Salpetersäure in Betracht.

Darstellung. In einem Rundkolben von etwa 600 ccm Fassungsvermögen erhitzt man 200 gr Chloralhydrat mit kleiner Flamme über einem Drahtnetze zum Schmelzen. Zu der geschmolzenen Masse, welche bei vorsichtiger Arbeit nicht heisser als 59° C. sein wird, giesst man in 4—5 Portionen, unter jedesmaligem Umschwenken, 80 gr rothe rauchende Salpetersäure. Man braucht bei diesem Zusatze nicht ängstlich zu sein, denn bei Einhaltung obiger Temperatur tritt irgend welche gefahrdrohende Reaktion nicht ein. Wenn die rauchende Salpetersäure ganz zugegeben, und die Flüssigkeit durch Schwenken des Kolbens gut gemischt ist, hat der Kolbeninhalt eine Temperatur von etwa 50° C. Man erhitzt jetzt, unter gelegentlichem Umschwenken, mit einer kleinen Flamme. Bei 68° C. etwa beginnt in der Flüssigkeit eine schwache Gasentwickelung; sobald dieselbe deutlich geworden, entfernt man die Flamme und überlässt den Kolben sich selbst, da die Reaktion nun von selbst weiter fortschreitet. Die Entwickelung von Gasblasen wird lebhafter, schliesslich sehr lebhaft, und die Temperatur

des Kolbeninhalts steigt auf etwa 90°. Der Kolben füllt sich mit schwarzbraunen Dämpfen von Stickoxyd, welches in Strömen in die Luft entweicht, weshalb man diese Operation unter einem gut wirkenden Abzuge oder im Freien vornehmen muss. Nach etwa 20 Minuten hat die Gasentwickelung nachgelassen; wenn sie nur noch ganz schwach ist, erwärmt man mit einer kleinen Flamme so lange (30—45 Min.), bis keine Dämpfe von Stickoxyd mehr entweichen.

Die hellgelb aussehende Reaktionsflüssigkeit bringt man nun in eine tubulirte Retorte[1]) mit langem Halse oder ein Fraktionskölbchen mit langem Abzugsrohr, setzt ein Thermometer ein, legt als Kühler ein Glasrohr vor (s. Fig. 2. S. 3) und beginnt zu erhitzen. Das Thermometer zeigt bald 123°. Zwischen 123 und 193° geht eine verhältnissmässig geringe Menge eines Gemisches von Salpetersäure und Trichloressigsäure über. Sobald das Thermometer 193° zeigt, nimmt man das Kühlrohr ab und destillirt nun den Kolbeninhalt in ein reines trocknes Kölbchen ab. Die Kühlung durch die umgebende Luft reicht zur Verdichtung hin, wenn das Abzugsrohr des Fraktionskolbens hinreichend lang ist. Man achte darauf, dass sich das Abzugsrohr nicht durch Krystalle verstopft und bringe in diesem Falle die Krystalle durch Erwärmen des Rohres mit direkter Flamme zum Schmelzen. Zwischen 193—196° destillirt der Kolbeninhalt bis auf den letzten Tropfen unzersetzt über, das Destillat ist fast reine Trichloressigsäure.

Die zwischen 123 und 193° übergegangenen Antheile bringt man jetzt in den Rundkolben zurück, oxydirt sie in der schon angegebenen Weise nochmals mit 50 gr rother rauchender Salpetersäure und unterwirft das Oxydationsprodukt wiederum der fraktionirten Destillation. Die bei 193—196° übergehenden Antheile werden mit dem bei der ersten Operation erhaltenen Präparate vereinigt. — Sollte das Präparat noch Chloral enthalten, worauf es zu prüfen ist (s. w. unten), so muss es nochmals mit rauchender Salpetersäure oxydirt und wie angegeben destillirt werden. Ausbeute 50—60 Proc. an reiner Trichloressigsäure; bei Anwendung grösserer Mengen und Benutzung eines Rückflusskühlers bei der Oxydation steigt die Ausbeute noch etwas. — Da das kg Trichloressigsäure mit 20—25 Mark berechnet wird, Chloralhydrat aber nur etwa 7 Mark kostet, so ist die Darstellung im pharmazeutischen Laboratorium nicht unlohnend.

Chemie. Die Trichloressigsäure steht in engster Beziehung zur Essigsäure und zum Chloral. Man kann sie, wie aus Bildungsweise 1 hervorgeht, auffassen als Essigsäure, in welcher die drei ausserhalb der Carboxylgruppe stehenden H-Atome durch Chlor ersetzt sind,

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 - COOH} \qquad \underset{\text{Trichloressigsäure,}}{CCl_3 - COOH}$$

andererseits aber ist sie als die von dem Aldehyd Chloral sich ableitende Säure anzusehen:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3 . CHO} + O = \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{CCl_3 . COOH}$$

Trichloressigsäure ist, da sie nur eine Carboxylgruppe besitzt, eine einbasische Säure, die von ihr sich ableitenden Salze haben die allgemeine Formel $CCl_3 CO_2 \mathbf{M}$, wenn **M** ein einwerthiges Metallatom ist. Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes und des Quecksilberoxydulsalzes leicht löslich, viele zerfliesslich.

$C_2 Cl_3 O_2 K + {}^1/_2 H_2 O$; $C_2 Cl_3 O_2 Na + 3 H_2 O$; $C_2 Cl_3 O_2$ (NH_4 oder Li) $+ 2 H_2 O$;

$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Ba, oder Sr, Ca, Zn, Cu) $+ 6 H_2 O$;

$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Mg oder Ni) $+ 4 H_2 O$; $(C_2 Cl_3 O_2)_2 Pb + H_2 O$; $C_2 Cl_3 O_2 Ag$;

$(C_2 Cl_3 O_2)_2$ (Hg oder Hg_2).

Die Aether der Trichloressigsäure entstehen durch Erhitzen von Trichloressigsäure mit den betreffenden Alkoholen, event. unter Einwirkung gasförmiger Salzsäure; der Aethyläther bildet sich schon beim Auflösen der Säure in Aethylalkohol. Indessen haben diese Aether praktisch wenig Wichtigkeit.

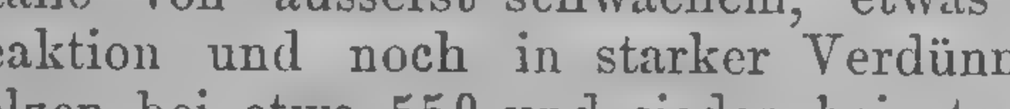
Von Umsetzungen bez. Zersetzungen der Trichloressigsäure sind nachstehende wichtig:

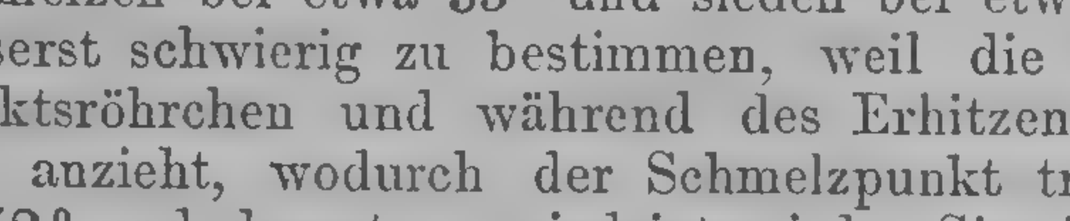
Durch Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam wird sie wieder in Essigsäure zurückgeführt:

$$\underset{\text{Trichloressigsäure}}{CCl_3 . COOH} + 3 H_2 = 3 HCl + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3 COOH}$$

[1]) Bei Anwendung einer Retorte mit langem Halse ist ein Kühlrohr nicht nöthig.

Beim Erhitzen mit Lösungen von kohlensauren Alkalien wird sie in Chloroform und Kohlensäure gespalten (Chloralhydrat zerfällt dabei in Chloroform und Ameisensäure):





Da die Zersetzung sehr viel schwieriger erfolgt als beim Chloralhydrat, so muss sehr viel länger erhitzt werden als bei diesem, und selbst unter diesen Verhältnissen ist keine Trübung zu bemerken und das Chloroform durch den Geruch nur schwierig nachzuweisen.

Wird Trichloressigsäure mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) erhitzt, so tritt zunächst Spaltung in Kohlensäure und Chloroform ein, durch weitere Einwirkung des Aetzkalis auf das Chloroform entsteht alsdann noch Ameisensäure. (s. unter Chloroform.) Die Zersetzung erfolgt ebenfalls bei weitem schwieriger als beim Chloralhydrat.

Eigenschaften. Trichloressigsäure bildet farblose, durchsichtige, glashelle, hygroskopische Krystalle von äusserst schwachem, etwas stechendem Geruche, von stark saurer Reaktion und noch in starker Verdünnung rein saurem Geschmack. Sie schmelzen bei etwa 55° und sieden bei etwa 195°, doch ist der Schmelzpunkt äusserst schwierig zu bestimmen, weil die Säure beim Einfüllen in die Schmelzpunktsröhrchen und während des Erhitzens in denselben energisch Feuchtigkeit anzieht, wodurch der Schmelzpunkt trotz aller Sorgfalt gewöhnlich bis auf 52° und darunter erniedrigt wird. Sie ist in Wasser und in Aether leicht löslich, ebenso in Alkohol, doch findet in der alkoholischen Lösung sehr bald Bildung von Trichloressigsäureäthyläther statt.

Mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung erwärmt, zerfällt die Trichloressigsäure in Kohlensäure und Chloroform, s. vorher. Die nämliche Zersetzung findet nach Seubert schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung statt, weshalb es schwer sein soll, die Trichloressigsäure aus Wasser ohne Verlust zu krystallisiren.

Augenfällige Identitätsreaktionen sind für diese Säure, abgesehen von der Bildung von Chloroform beim Erhitzen mit Natriumcarbonatlösung, welche sie allerdings mit dem Chloralhydrat theilt, nicht bekannt. Allerdings giebt sie beim Erhitzen mit einigen Phenolen, z. B. Resorcin, Färbungen, doch sind diese nicht eigenartig genug.

Vom Chloralhydrat unterscheidet sich Trichloressigsäure dadurch, dass sie durch Natriumcarbonat oder Natronhydrat bei weitem schwieriger zerlegt wird als Chloralhydrat. Ferner reducirt Chloralhydrat in schwefelsaurer Lösung beim Kochen Kaliumpermanganat (wenn auch nur langsam), was Trichloressigsäure nicht thut. Fügt man zu einer deutlich ammoniakalischen Silbernitratlösung etwas Choralhydratlösung, so erfolgt beim Erwärmen auf 40—50° Ausscheidung von dunklem Silber (oder Spiegelbildung), während die Flüssigkeit bei Anwendung von Trichloressigsäure unter den nämlichen Bedingungen einige Minuten lang unzersetzt bleibt.

Monochloressigsäure, Acidum monochloroaceticum $CH_2ClCOOH$. Farblose Krystalle, schmilzt bei 62° und siedet bei 185—187°. Geht durch Einwirkung von Kali oder Natronlauge in Glykolsäure (= Oxyessigsäure $CO_2OH.COOH$) über. Dichloressigsäure $CHCl_2.COOH$, farblose, bei 189—191° siedende und unter 0° erstarrende Flüssigkeit.

Prüfung. Nach dem Arzneibuche erstreckt sich dieselbe, abgesehen von der Feststellung der physikalischen Eigenschaften und der hier nicht sehr maassgebenden Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes, auf die Feststellung der Abwesenheit von Salzsäure: 10 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) mit

2 Tropfen Zehntel-Normal-Silberlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden. Eine erhebliche Trübung würde die Anwesenheit von Salzsäure anzeigen und entweder darauf zurückführen sein, dass das Präparat mangelhaft dargestellt wurde oder in Zersetzung begriffen ist. Die Reinigung eines solchen Präparates müsste durch Destillation vorgenommen werden.

Aufbewahrung. Da Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist, so muss sie vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Da Korke stark angegriffen werden, so sind nur Glasstopfengefässe zu wählen. Wegen ihrer ätzenden Eigenschaften ist die Trichloressigsäure unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneistoffen einzureihen. Dagegen ist sie nicht lichtempfindlich.

Wirkung und Anwendung. Trichloressigsäure wurde zuerst von Dr. v. Stein-Moskau als Aetzmittel bei Nasen- und Rachenkrankheiten empfohlen. Ehrmann-Heidelberg (1890) rühmt sie in Substanz als Aetzmittel bei Hypertrophie der mittleren und unteren Nasenmuscheln, hypertrophischer Tonsillitis und Pharyngitis etc., in 1proc. Lösung als Adstringens. Nach Liebreich besitzt Trichloressigsäure, innerlich gegeben, auch schwach hypnotische Eigenschaften, was von Anderen in Abrede gestellt wird. Liebreich hat sie innerlich auch zur Erzeugung einer saueren Reaktion des Urins empfohlen. — Die Aufnahme in das Arzneibuch dürfte mit Rücksicht auf die Verwendung des Präparates als Aetzmittel erfolgt sein. Man sei übrigens bei dem Hantiren mit der Trichloressigsäure in Substanz oder in conc. Lösungen vorsichtig, da die Haut ziemlich erheblich von derselben angegriffen wird.

Adeps benzoatus.

Benzoëschmalz.

1 Theil Benzoësäure wird in 99 Theilen Schweineschmalz, welche im Dampfbade geschmolzen sind, gelöst.

Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Um ein haltbares Benzoëschmalz zu erzielen ist es nöthig, ein vorzügliches, wasserfreies Schweineschmalz und beste Benzoësäure zu verwenden. Das Erhitzen soll, um Verflüchtigen der Benzoësäure zu vermeiden, nicht übertrieben lange geschehen. Man erwärmt also eine entsprechende Menge Schweineschmalz auf dem Wasserbade, setzt, sobald das Schmalz geschmolzen ist, die Benzoësäure hinzu und rührt um. Sobald Auflösung erfolgt ist, nimmt man die Schale vom Wasserbade weg und rührt das Benzoeschmalz bis zum Erstarren.

Früher wurde das Benzoëschmalz durch Erwärmen von Schweineschmalz mit Benzoëharz dargestellt und dieses Präparat stand in dem Ansehen, dem Ranzigwerden weniger unterworfen zu sein, wie das gewöhnliche Schmalz. Wissenschaftlich ist diese durch Erfahrung aufgefundene Thatsache niemals begründet worden; indessen empfahl sich das mit Harz dargestellte Benzoëschmalz durch den angenehmen Geruch. Ob das neue, mit Benzoësäure dargestellte, übrigens „etwas plötzlich“ in Erscheinung getretene Präparat die ihm vorauseilende günstige Meinung rechtfertigen wird, muss abgewartet werden.

Da Benzoëschmalz nur dann abgegeben werden soll, wenn es ausdrücklich verordnet wird — und dies dürfte einige Zeit dauern — so mache man nicht zu viel davon vorräthig.

Adeps suillus.

Schweineschmalz; Schmalz; Schweinefett; Axungia Porci; Axonge; Graisse de porc; Sain doux; Lard; Hogslard.

Das aus dem Zellengewebe des Netzes und der Nieren des Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und von Wasser befreite Fett.

Es sei weiss, von schwachem, eigenartigem Geruche, von gleichmässiger, weicher Beschaffenheit, bei 36—42° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzend, welche bei einer Dicke der Schicht bis zu 1 cm farblos ist.

Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, dazu 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung, nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge und nach kräftigem Schütteln, roth gefärbt erscheinen. Kocht man 2 Theile Schweineschmalz mit 3 Theilen Kalilauge und 2 Theilen Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so muss dieselbe, bei Zugabe von 50 Theilen Wasser und 10 Theilen Weingeist, eine klare oder nur schwach opalisirende Flüssigkeit geben.

Abstammung: Das Schwein (*Sus Scrofa var.: domesticus* L.) hat ein Fett von zweierlei Consistenz. Das eine, der sogenannte Speck, *Lardum* befindet sich im Unterhautbindegewebe; er ist verhältnissmässig oleinreich und weich. Das andere, das in der Bauchhöhle in der Nähe der Rippen und Nieren dicke Schichten bildet und unter den Namen: Lendenfett, Flomen, Fliessen, Liesen und Schmeer bekannt ist, ist weit härter. Nur dieses letztere findet pharmazeutische Verwendung. Es besteht aus häutigen Zellen, die das reine Fett einschliessen und die zur Gewinnung zerrissen werden müssen.

Gewinnung. Man entfernt von den, möglichst frischbezogenen, Fettmassen, welche nicht etwa zum Zwecke ihrer Haltbarmachung gesalzen sein dürfen und möglichst frisch verarbeitet werden müssen, zuerst die grösseren Häute und blutigen Stellen, wäscht das Fett sehr sorgfältig mit Wasser, zerschneidet es und verwandelt es durch Zerhacken oder Zerreiben in einem Mörser in eine breiartige Masse, die man im Dampfbade in einem Gefässe aus Zinn, Porzellan oder emaillirtem Eisen erhitzt, nach dem Klarwerden des Fettes kolirt und bis zum Festwerden öfter umrührt. Die sehr gebräuchliche Methode, das Fett vor dem Ausschmelzen nur in Würfel zu zerschneiden, ist nicht anzurathen, da man alsdann zum Ausschmelzen einer erheblich höheren Temperatur bedarf, durch die das Fett leicht einen sogen. Bratengeruch annimmt. Wo ein Dampfbad nicht zu Gebote steht, ist es vielfach gebräuchlich, dem Fett vor dem Ausschmelzen eine Quantität Wasser zuzusetzen, das eine zu starke Erhitzung verhindert. Wenn auch dieser Zweck durch den Wasserzusatz erreicht wird, so ist es doch besser, den letzteren zu unterlassen, da ein wasserhaltiges Fett sich schlecht conservirt. Uebrigens schreibt auch das Arzneibuch ausdrücklich ein wasserfreies Fett vor. — Der beim Ausschmelzen des Fettes zurückgebliebene Rückstand, die sogen. „Grieben“, werden, wo sie nicht als beliebtes Nahrungsmittel Verwendung finden, noch einmal und zwar über freiem Feuer erhitzt und der Rest des Fettes abgepresst. Dasselbe kann zur Bereitung des *Ungt. pediculor.* Verwendung finden.

Wie oben bereits gesagt, ist nur möglichst frisches Fett zu verwenden, da abgesehen von einer möglichen Verderbniss des Fettes, die Schlächter die Gewohnheit haben, das Fett, um die Haltbarkeit zu befördern, mit Kochsalz einzureiben, welches nur schwierig zu entfernen ist.

Da auch mit aller Sorgfalt bereitetes Fett etwas Wasser enthält, so ist nach dem Vorschlage von Hager anzurathen, das Fett nach dem Koliren einen Tag lang an einem circa 50° warmen Ort stehen zu lassen, wobei sich das Wasser gut absetzt, worauf man das klare Fett vorsichtig in die Vorrathsgefässe dekantirt. Oder man füllt das

geschmolzene Fett in Flaschen, verkorkt dieselben und lässt sie zunächst an einem warmen Orte umgekehrt stehen und später das Fett in derselben Lage allmählich erstarren.

Diese Methode ist auch deshalb zu empfehlen, weil so dargestelltes Fett von ausserordentlicher Haltbarkeit ist. Andere zur Entwässerung des Fettes vorgeschlagene Methoden: Erhitzen über 120° oder, Behandeln des geschmolzenen Fettes mit entwässertem Natriumsulfat, Absetzenlassen und Dekantiren sind wenig zu empfehlen.

Handelswaare. Es ist unter allen Umständen anzurathen, das Fett für den pharmazeutischen Gebrauch selbst auszuschmelzen, da das im Handel befindliche nur selten von gehöriger Güte ist. — Am besten ist das in Rinder- oder Schweinsblasen gefüllte. Das aus Amerika (Chicago) in grossen Massen zu uns kommende, in Eimer oder Fässer gefüllte Schmalz ist meist von zu weicher Consistenz, da man ausser dem Lendenfett auch den Speck dazu verwendet. — Die Jahreszeit, in welcher die Schweine geschlachtet werden, ist von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des Fettes, am festesten ist das im Winter und Frühjahr ausgelassene. Auch die Race, die Fütterung und der Gesundheitszustand des Schweines sind von erheblichem Einfluss; so ist das Schmalz ungarischer Schweine sehr weich. Ein solches Schmalz wird leicht ranzig. Ebenso ist das Fett finniger Schweine wenig haltbar und dasjenige mit Eicheln gemästeter von gelblicher Farbe. Junge Thiere der deutschen und polnischen Race geben das beste Schmalz.

Eigenschaften. Das Schweineschmalz des Arzneibuches bildet eine rein weisse, nahezu geruchlose, fettige Masse, von fadem, fettigem Geschmack. Bei Sommertemperatur ist es von der Consistenz eines dicken Musses, bei Wintertemperatur sehr viel consistenter, ja bröckelig. Der Schmelzpunkt wird vom Arzneibuch zu 36—42° angegeben, ohne dass zugleich gesagt wird, wie derselbe zu nehmen ist und ob das angeführte Temperaturintervall etwa dem Beginne und dem Ende des Schmelzens entsprechen soll. Nach dieser Unterlassung hört die gemachte Angabe auf, irgend welche diagnostische Bedeutung zu haben. Andere Beobachter geben als Schmelzpunkt des Schweineschmalzes an: 30 bis 35° (Hager), 26—31° (Berzelius), 40,5° (Buff), 42—48° (König), ein Beweis, dass es absolut nothwendig ist, die Bestimmungsmethode einheitlich zu gestalten. Das spezifische Gewicht des Schweineschmalzes (durch verdünnten Weingeist bestimmt) ist bei 15° = 0,931—0,932 (Hager), bei 50° = 0,8818, bei 69° = 0,8811, bei 100° (Wasser von 15° C. = 1) = 0,861 (König).

Beim Erwärmen schmilzt das Schweineschmalz zu einer klaren, in 1 cm dicker Schicht farblosen Flüssigkeit; ein im geschmolzenen Zustande trübes oder nicht farbloses Fett ist in hohem Grade verdächtig.

Das Schweineschmalz ist in reinem Zustande gegen Lackmuspapier so gut wie neutral. Es ist in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, dagegen in der Wärme leicht und klar löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroleumbenzin und Amylalkohol.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es aus neutralen Fettsäureäthern des Glycerins und zwar aus Oelsäureglycerinäther, Palmitinsäureglycerinäther und Stearinsäureglycerinäther. Aus der Jodzahl 59 berechnet Braconnot den Gehalt an Oelsäureglycerinäther zu 62 %. Nach Allen und Thomson soll Schweineschmalz etwa 0,23 % unverseifbare Substanz enthalten.

Erfahrungsmässig unterliegt das Schweineschmalz ebenso wie die übrigen Fette nach längerer Zeit der Aufbewahrung einer Veränderung, welche als Ranzigwerden bekannt und sehr wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass die Fettsäuren sich von dem Glycerin trennen und wohl auch gewissen Veränderungen (Oxydation durch den Luftsauerstoff) unterliegen. Die Ursache für diese Erscheinung ist noch nicht ganz sichergestellt. Mikroben sind nach E. Ritsert dabei bestimmt nicht thätig, sondern vielmehr erfolgt das Ranzigwerden durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht; ein Wassergehalt des Fettes befördert das Ranzigwerden in hohem Grade.

Aufbewahrung. Wie schon erwähnt wurde, wird das Schweineschmalz bei Gegenwart von Wasser und durch Einwirkung von Luft und Licht besonders leicht ranzig. Wie ein wasserfreies Schmalz zu gewinnen ist, wurde schon vorher angegeben. Für die Aufbewahrung empfiehlt es sich zunächst, von Gefässen aus Holz, Thon oder Steinzeug völlig abzusehen. Die letzteren saugen sich trotz ihrer Glasur voll Fett, welches trotz eifrigsten Reinigens niemals mehr ganz zu entfernen ist und geradezu wie ein Ferment auf das frisch eingefüllte Schmalz wirkt. Am geeignetsten sind Gefässe aus gutem Porzellan, in Ermangelung derer man Glasgefässe benutzen kann, welche dann natürlich an einem vor Licht geschützten Orte aufzubewahren sind.

Anwendung. Schweineschmalz ist von Alters her die Grundlage der meisten Salben und Pomaden und wird auch zur Darstellung des Bleipflasters benutzt. In nicht ranzigem Zustande wirkt es auf die Haut reizend nicht ein, in ranzigem Zustande erregt es besonders bei empfindlichen (blonden) Personen sehr störende Entzündungen, die namentlich bei dem Ungt. Hydrargyri cin. (s. d.) in Erscheinung treten. Der Versuch, das Schweineschmalz durch nicht ranzig werdende fettähnliche Substanzen zu ersetzen, kann als gelungen nicht bezeichnet werden.

Prüfung. Das Arzneibuch lässt in dem beschreibenden Theile dieses Aufsatzes das weisse Aussehen, die annähernde Geruchlosigkeit und die Klarheit und Farblosigkeit des geschmolzenen Fettes feststellen und sagt mit der letzteren Forderung dass Substanzen, welche Nicht-Fett sind, namentlich Wasser, nicht zugegen sein dürfen. Der kritische Theil fasst namentlich die Rancidität und das Vorhandensein von unverseifbaren Substanzen in's Auge:

1. Werden 10 gr Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst (so muss eine klare, farblose Lösung sich ergeben), 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge und nach kräftigem Schütteln rothgefärbt erscheinen.

Es sollen also weniger freie Fettsäuren vorhanden sein, als durch 0,2 ccm Normal-Kalilauge neutralisirt werden. Um ein unzweideutiges Ergebniss zu erhalten ist es nöthig, sich durch einen „blinden Versuch“ von der Neutralität des Weingeistes und des Chloroforms zu überzeugen, bez. die Menge der bei dem „blinden Versuche“ verbrauchten Kalilauge in Abzug zu bringen.

2. Kocht man 2 Th. (10 gr) Schweineschmalz mit 3 Th. (15 gr) Kalilauge und 2 Th. (10 gr) Weingeist, bis die Mischung klar geworden, also völlige Verseifung des Fettes eingetreten ist, so muss dieselbe bei Zugabe von 50 Th. (250 gr) (warmem) Wasser und 10 Th. (50 gr) Weingeist eine klare oder nur schwach opalisirende Flüssigkeit geben.

Ein pulveriger Bodensatz würde unorganische Verunreinigungen anzeigen, welche allerdings schon vorher, bei Beobachtung des geschmolzenen Schmalzes sich würden zu erkennen gegeben haben. Das Entstehen einer emulsionsartigen Flüssigkeit würde (richtige Verseifung vorausgesetzt) auf die Anwesenheit von unverseifbaren organischen Substanzen (Mineralölen) schliessen lassen. Eine schwache Opalescenz ist zugelassen, womit dem Vorkommen unverseifbarer Substanzen im normalen Schweineschmalz Rechnung getragen ist (s. vorher).

Neuerdings wird Schweineschmalz in grossartigem Maassstabe durch fremde Fette, namentlich die leicht erstarrenden Antheile des Baumwollsamenöles (Cotton-Oil) verfälscht.

Ein gutes Hilfsmittel, um diese Fälschung zu erkennen, ist die folgende sog. Bechi'sche Probe.

10 ccm des filtrirten Schmalzes werden mit 5 ccm Bechi'scher Lösung[1]) vermischt und im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang unter öfterem Umrühren

---

[1]) Bechi's Lösung setzt sich zusammen aus: 1 gr Silbernitrat, 200 gr Alkohol, 40 gr Aether und 0,1 gr Salpetersäure.

erhitzt Eine eintretende rothe, braune oder schwarze Färbung weist auf Anwesenheit von Baumwollensamenöl hin. Reines Schweineschmalz bleibt unverändert.

Für die Beurtheilung der Anwesenheit eines fremden Fettes (auch des Baumwollsamenöles) ist ferner dringend nothwendig die Bestimmung der Köttstorferschen Verseifungszahl und der Hübl'schen Jodzahl. Da auf diese beiden Bestimmungen wiederholt wird zurückzugreifen sein, so seien beide hier erledigt.

a) Die **Köttstorfer'sche Verseifungszahl** giebt an, wieviel Milligramme Kalihydrat (KOH) nothwendig sind, um 1 gr Fett vollständig zu verseifen.

Man bedarf hierzu zweier sehr genau eingestellter Titrirflüssigkeiten, nämlich $^1/_2$-normaler Salzsäure und $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge.

Man wägt auf der chemischen Wage in ein etwa 200 ccm fassendes Kochkölbchen 1—2 gr des klaren, geschmolzenen, reinen Fettes ab, fügt 25 ccm Weingeist und 25 ccm der $^1/_2$-normalen weingeistigen Kalilauge hinzu, setzt mittels eines Kautschukstopfens ein etwa 2 Meter langes, mit Weingeist ausgespültes dünnes Glasrohr (als Rückflusskühler) auf und erhitzt das Kölbchen $^1/_4$ Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten fügt man 2—3 Tropfen Phenolphtaleinlösung zu, titrirt man mit der $^1/_2$-normalen Salzsäure bis zur Farblosigkeit und berechnet die für 1 gr Fett zur Verseifung verbrauchten Milligramme Kalihydrat.

b) Die **Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl** beruht darauf, dass die ungesättigten Säuren unter bestimmten Verhältnissen bestimmte Mengen von Jod addiren (die Säuren der Aethylenreihe addiren für jedes Molekül = 2 Atome, diejenigen der Acetylenreihe = 4 Atome Jod), was die Säuren der Essigsäurereihe nicht thun. Man bedarf hierzu:

1. Jodlösung. Man löst einerseits 25 gr Jod, andererseits 30 gr Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95procentigen fuselfreien Alkohols und vermischt beide Lösungen miteinander. Die so dargestellte Jodlösung darf erst nach 12stündigem Stehen benutzt werden.
2. Natriumthiosulfatlösung; enthält im Liter etwa 24 gr kryst. Natriumthiosulfat.
3. Reines Chloroform.
4. Jodkaliumlösung 1:10.
5. Stärkelösung, nämlich frisch bereiteten 1procentigen Stärkekleister.

Zur Titerstellung löst man 3,874 gr reines Kaliumdichromat zu 1 Liter, lässt hiervon 20 ccm in eine Stöpselflasche fliessen, in welche man vorher 10 ccm Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure hatte fliessen lassen. Jedes ccm der Kaliumdichromatlösung macht 0,01 gr Jod frei, die benutzten 20 ccm daher 0,2 gr Jod.

Man lässt nun soviel Natriumthiosulfatlösung zufliessen, dass die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, fügt dann etwas Stärkelösung hinzu und tröpfelt von der Natriumthiosulfatlösung noch so viel hinzu, dass die entstandene Blaufärbung eben verschwindet. Nachdem so der Gehalt der Natriumthiosulfatlösung bekannt ist, stellt man auch die Jodlösung auf die Natriumthiosulfatlösung ein.

Versuch. Man bringt von trocknenden Oelen ungefähr 0,2 bis 0,3 gr, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 gr, von festen Fetten 0,8 bis 1,0 gr (genau gewogen!) in eine 200 ccm fassende Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, löst in 10 ccm Chloroform und lässt 20 ccm Jodlösung zufliessen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschütteln nicht klar sein, so setzt man eine entsprechende Menge Chloroform zu. Von der Jodlösung muss so viel zugefügt sein, dass die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braungefärbt ist (s. Ol. Lini.).

Nach Ablauf von 2 Stunden fügt man 10—15 ccm Jodkaliumlösung und 150 ccm Wasser hinzu und lässt so lange Natriumthiosulfatlösung unter Umschwenken zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Nun wird etwas Stärkelösung zugesetzt und mit Natriumthiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit titrirt.

Das absorbirte Jod wird auf Procente berechnet, d. h. man stellt fest, wie viel Theile Jod 100 Theile Fett oder Oel absorbirt haben. Diese Zahl ist die Hübl'sche Jodzahl.

	Für reines Schweineschmalz	für Baumwollsamenöl
Köttstorfer Zahl	196	191—196.
Hübl'sche Jodzahl	59	106.

Aether.

Aether; Aethyläther; Schwefeläther; Vinäther; Naphta; Aether sulfuricus; Naphtha Vitrioli; Aether; depuratus Ph. Austr. et Hung.; Aether purus Ph. Brit.; Éther; Éther sulfurique; Ether hydrique; Sulphuric ether.

Klare, farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige, bei 35° siedende, in jedem Verhältnisse mit Weingeist und fetten Oelen mischbare Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,720.

Bestes Fliesspapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einer Glasschale sich zeigende feuchte Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röthen.

Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben.

10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslicht innerhalb einer Stunde keinerlei Färbung erkennen lassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Der Aether scheint bereits Raimund Lullus (im 13. Jahrhundert) bekannt gewesen zu sein. Erst in der Mitte des 16. Jahrhunderts gab ein Arzt Valerius Cordus in seinem Dispensatorium eine Vorschrift, nach welcher ein Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure durch Destillation das *Oleum Vitrioli dulce* lieferte. Im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts verbesserten Stahl und Hoffmann das Verfahren der Aetherdarstellung, später 1730 stellte Frobenius genauere Untersuchung darüber an und ersetzte den älteren Namen Naphta durch „Aether“, welches Wort dem Persischen entnommen ist. Endlich im Anfange des jetzigen Jahrhunderts fand der Franzose Boullay (Journ. de Pharm. 1, pag. 97), dass man durch Zufliessenlassen von Weingeist zu der kochenden Mischung von Weingeist und Schwefelsäure den Aetherbildungsprocess bis zu einer gewissen Grenze hin continuirlich machen könne. Geiger machte 1811 dieses Verfahren in Deutschland bekannter.

Die **Darstellung** des Aethers geschieht heute wohl ausschliesslich in besonderen Fabrikanlagen, in denen die Vortheile der Grossindustrie ausgenutzt werden können. Da die Einrichtungen der Aetherfabriken nicht überall gleiche sind, so müssen wir uns darauf beschränken, die Darstellungsweise nur in grossen Zügen zu behandeln.

Allgemein benutzt man ein Gemisch von 5 Th. Weingeist und 9 Th. Schwefelsäure, welches erhitzt wird, und zu dem man Weingeist zufliessen lässt. Die Aetherbildung beginnt bei einer Temperatur von 135—140°, es destillirt ein Gemisch von Aether und Wasser, die sich in der Vorlage in zwei Schichten trennen, sobald nicht grössere Mengen Alkohol mit übergehen. Der Weingeist darf kein höheres spez. Gewicht als 0,830 haben, weil andernfalls die Einwirkung der Schwefelsäure (Aetherbildung) in Folge zu grosser Verdünnung der Säure mit Wasser bald aufhört. In den Aetherfabriken benutzt man nicht Rohspiritus, sondern vom Fuselöl befreiten Sprit, weil sonst das Produkt durch übelriechende und ebenso schmeckende Zersetzungsprodukte des Fuselöls (Propyl-, Butyl- und Amylverbindungen) verunreinigt werden würde. Der Sprit wird durch Mischen mit 10 Proc. Aether denaturirt, oder auch, was angeblich ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Destillats sein soll, mit $\frac{1}{25\,000}$ Th. Thieröl (Muspratt's technische Chemie von Stohmann und Kerl. Berlin 1888, S. 9). Die Destillation wird unter beständigem Nachfluss des Alkohols Tag und

Nacht ununterbrochen fortgesetzt, so lange die Schwefelsäure Aetherbildung bewirkt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht unter 135° sinke und nicht über 140° steige. Ein Sinken derselben ist ein Zeichen, dass zuviel Alkohol zugelassen ist, welcher dann unzersetzt überdestillirt, wodurch nicht nur Verluste entstehen, sondern der Rohäther auch mehr als nöthig durch Alkohol verunreinigt wird. Steigt dagegen die Temperatur über 140°, so beweist dies, dass Alkohol fehlt, es treten in grösserer Menge Zersetzungsprodukte, wie Schwefeldioxyd, Aethylen u. s. w. auf, welche theils gasförmig entweichen, theils in dem Destillat gelöst bleiben, indess das Säuregemisch durch abgeschiedene Kohle eine schwarze bis braunschwarze Farbe annimmt.

Ausserdem ist darauf zu achten, dass die in Anwendung gebrachte Schwefelsäure frei sei von Salpetersäure und Nitrosulfonsäure $\left(SO_2 < \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}\right)$, ferner muss sie mindestens ein spez. Gewicht von 1,835 haben. Im ersteren Falle würde das aus Metall hergestellte Destillationsgefäss angegriffen werden, im zweiten wäre die ätherbildende Kraft nur von kurzer Dauer.

Bei der Einrichtung der Fabrikräume ist zu berücksichtigen, dass, da der Aether wegen seiner leichten Flüchtigkeit und Entzündlichkeit, und namentlich weil Gemische von Luft und Aetherdampf ungemein explosiv sind, ein gefahrbringender Körper ist, die Feuerungsanlagen nicht in dem Fabrikationslokal angebracht sind, in welchem die Darstellung oder Rektifikation des Aethers vorgenommen wird, überhaupt müssen Vorkehrungen getroffen werden, um das Umsichgreifen einesFeuers zu verhindern. Die Räume müssen desshalb von starken, massiven Mauern umschlossen und überwölbt sein, Thüren sind von Eisen herzustellen, die zum Auffangen des Destillats, wie die zum Aufbewahren des fertigen Fabrikats bestimmten Gefässe sind aus Metall (verzinntem Kupfer) zu fertigen. Ferner wird der bei der Destillation aus der Kühlschlange abfliessende Aether direkt in einem mit dem Fabrikationsraume durch ein Rohr verbundenen, durch ein Fenster erhellten Keller, in welchem das Sammelgefäss aufgestellt ist, aufgefangen. Sämmtliche Räume werden Nachts von aussen erleuchtet und freie Flammen sind selbstverständlich verboten. Das Sammelgefäss ist derartig eingerichtet, dass es in seinem obern Theile ausser der Einflussöffnung ein zweites langes Rohr trägt, welches nach aussen mündet, um die durch mangelhafte Kühlung etwa nicht verdichteten Aetherdämpfe (ebenso die auftretenden Gase) bis möglichst über das Dach der Fabrikanlage zu führen. Diese Dämpfe sind aus den vorher angegebenen Gründen besonders zu fürchten.

Glasgefässe zur Aufnahme des Aethers oder als Reservoire für Alkohol sind wegen ihrer Zerbrechlichkeit und der leichten Entzündlichkeit ihres Inhalts ausgeschlossen. Alle derartigen Behälter sind theils mit Röhren an der Aussenseite (Standzeiger) oder mit Schwimmern versehen, von denen letztere so eingerichtet sind, dass durch Uebertragung auf einer in Rollen laufenden Schnur der Stand der Flüssigkeit an einer auch ausserhalb des Standortes angebrachten Skale abgelesen und dadurch der Gang der Fabrikation controlirt werden kann.

Die Destillationsapparate zur Darstellung des Rohäthers sind aus Blei, diejenigen zur Rektifikation gewöhnlich aus Kupfer gefertigt. Die Verwendung des Bleies geschieht deshalb, weil dies ausser Platin, Gold u. s. w. verhältnissmässig am wenigsten von Schwefelsäure angegriffen wird. Der Helm der Blase wird durch Ringe und Schrauben an der Halsöffnung der letzteren luftdicht befestigt. Gewöhnlich ist das die Blase mit Weingeist speisende Reservoir mit zwei Abflussröhren versehen, von denen die eine benutzt wird, die zweite in Reserve bleibt für Fälle, in denen die benutzte in Folge von Verstopfung oder Undichtheit defekt geworden.

Die Kühltonne, an welcher Ab- und Zuflussrohre für warmes und kaltes Wasser angebracht sind, enthält ein schlangenförmig gewundenes Kühlrohr von Blei in ihrer Mitte, dessen Abfluss mit der Zuleitungsröhre des Sammelgefässes verbunden ist. Ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäss bis in das siedende Säuregemisch reicht, steckt in der Bleiblase und ragt mit seinem oberen Theile zur Beobachtung der Destillation heraus. Bei gut geleitetem Betriebe muss dem Volumen nach ebensoviel Rohäther gewonnen werden, wie Alkohol verbraucht war, die angebrachten Standzeiger oder Schwimmer ermöglichen, dass zu jeder Zeit die Controle ausgeübt werden kann.

Bei Anwendung von hochprocentigem Alkohol und starker Schwefelsäure wird durch 1 Th. der letzteren die 7—8 fache Menge Alkohol ätherificirt. Sinkt die Temperatur des siedenden Säuregemisches trotz vermindeter Alkoholzufuhr, so ist dies ein Zeichen, dass die Wirkung der Säure aufgehört hat. Man destillirt dann den letzten Rest Aether ab, unterbricht und giebt eine neue Füllung.

Da bei der Darstellung des Aethers sich ausser diesem und Wasser stets noch Schwefeldioxyd, Aethylen und mehrere andere Nebenprodukte bilden, welche das Fabrikat verunreinigen, so muss der erhaltene Rohäther gereinigt werden, was in einer zweiten Operation, durch Rektifikation geschieht.

Zunächst wird der Rohäther von dem etwa auf dem Boden des Sammelgefässes angesammelten Wasser getrennt und in ein mit Rührvorrichtung versehenes Waschgefäss gebracht, in welchem sich Kalkmilch (mit Wasser angeschlemmtes Calciumhydroxyd) befindet. Beim Mischen entzieht diese dem Aether die schweflige Säure und einen Theil des Alkohols, der in mehr oder minder grosser Menge unzersetzt mit übergegangen war. Bei Anwendung von verdünnter Natronlauge wird die Waschflüssigkeit nach erfolgter Sättigung auch wohl noch auf Natriumsulfit verarbeitet.

Der entsäuerte Aether wird in den Rektifikationsapparat gebracht, aus dem er mittels Dampf einer fraktionirten Destillation unterworfen wird. Der Apparat muss einen solchen Rauminhalt haben, dass er die an einem Tage producirte Menge Rohäther (ca. 1500—1800 kg) zu fassen vermag. Derselbe hat einen stumpfkegelförmigen Deckel, an dessen höchstem Punkte das Dampfableitungsrohr ansetzt, neben diesem befindet

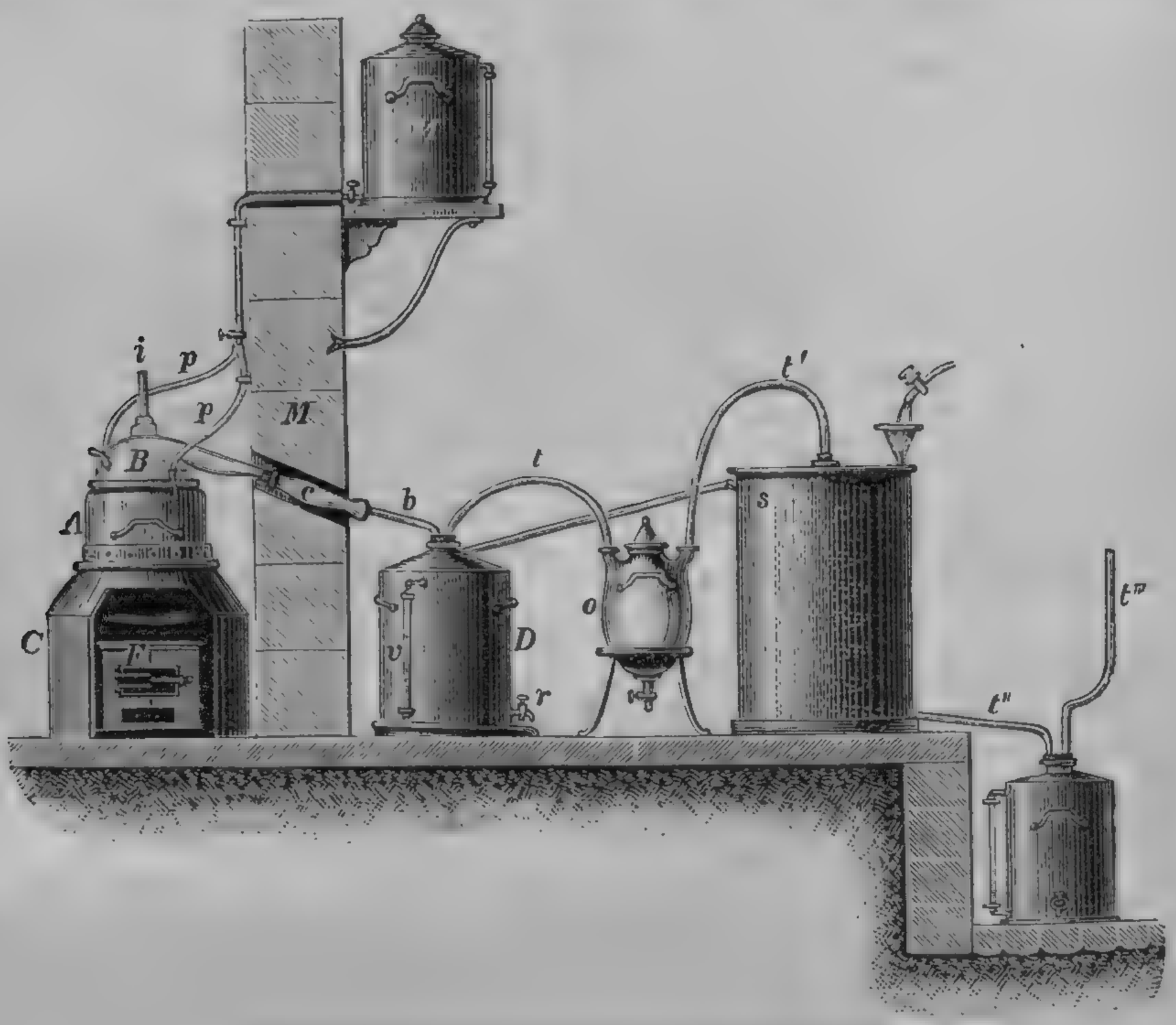


Fig. 46. Soubeiran's Apparat zur Aetherdarstellung.

sich ein Thermometer, das mit seinem unteren Theile in Dampf steckt. Das Dampfableitungsrohr gabelt sich in zwei durch Hähne absperrbare Röhren, von denen die eine unmittelbar zu dem Condensator, die andere zu einem mit Holzkohlenstückchen gefüllten Reinigungscylinder führt, dessen Erwärmung durch ein im Innern angebrachtes, spiralig gewundenes Dampfrohr bewirkt wird. Die von dem Rektifikationsapparate kommenden Dämpfe treten zunächst in den Reinigungscylinder ein, in welchem sie das in dem Rohäther ebenfalls noch enthaltene und mit übergehende Weinöl zurücklassen, von da gelangen sie in den Condensator, worin sich mitgerissener Alkohol und Wasser verdichten, und gehen dann in den Kühlapparat, um hier als reiner Aether abzufliessen.

Die Rektifikation wird nach dem Stande des Thermometers geleitet, der, solange kein Alkohol und Wasser mit übergehen, 35° zeigt. Sobald das Quecksilber weiter zu steigen beginnt, lässt man die Dämpfe nicht mehr in den Reinigungscylinder, sondern direkt in den Condensator treten, wechselt die Vorlage und fängt das zwischen 35 und 80° übergehende Destillat, das neben Aether besonders Alkohol enthält, für sich auf.

ebenso den dann weiter zwischen 80 und 100° destillirenden Nachlauf, welcher aus verdünntem Alkohol besteht. Aus den beiden letzten Fraktionen werden Aether und Alkohol durch Destillation getrennt.

Bei der Rektifikation des Aethers sind besonders die vorher angegebenen Vorsichtsmassregeln zu beobachten, weil hierbei sich eine grössere Menge Aether in dem Fabrikationsraume befindet, als bei der Darstellung des Rohäthers, bei welcher nur der sich allmählich bildende und der dampfförmig fortgeführte Aether in Betracht kommen kann. Daher ist auch gerade bei der Rektifikation auf vorzügliche Beschaffenheit der Geräthe und sorgfältigen Verschluss des Rektifikationsapparates zu achten.

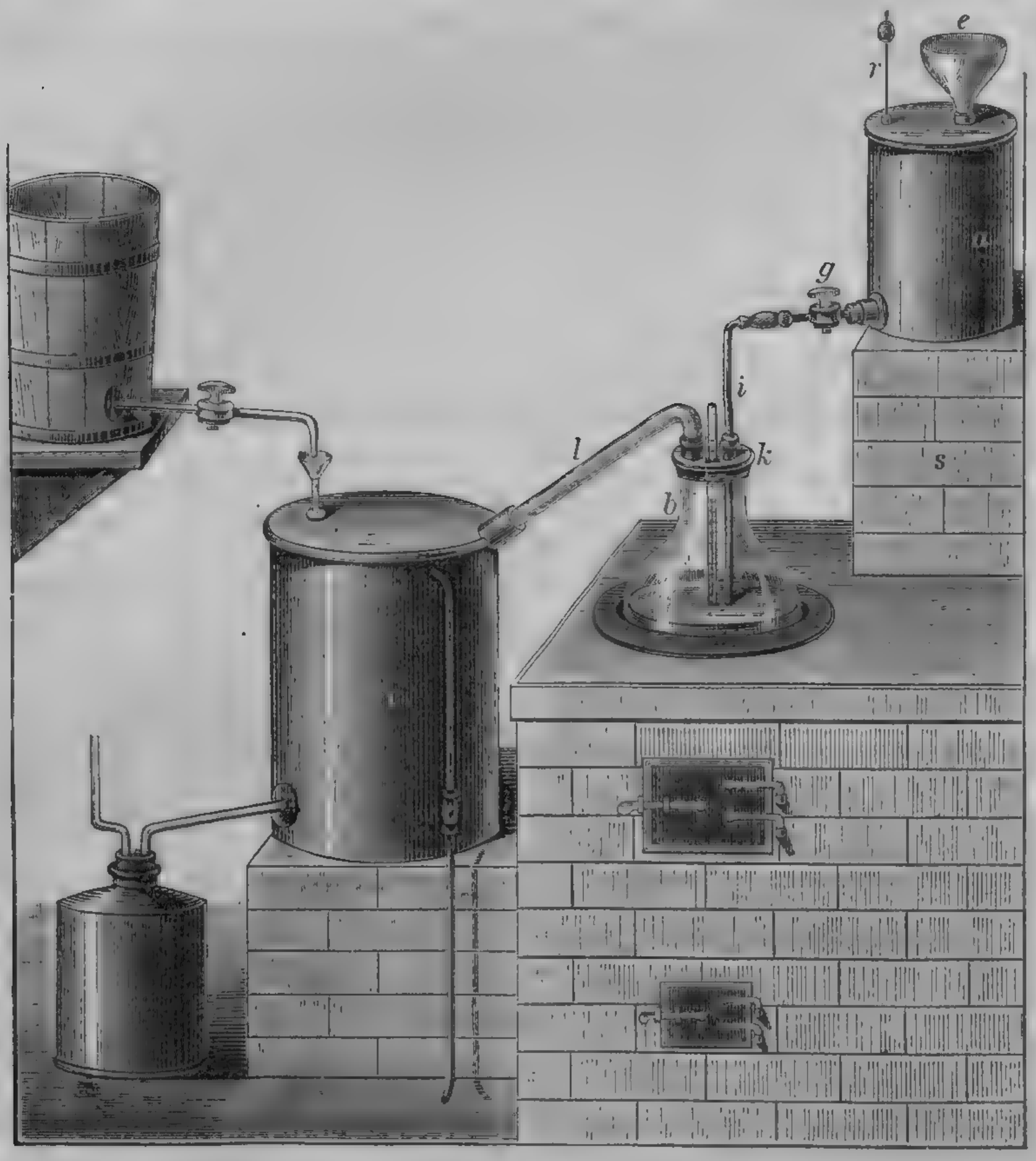
Da die in zwei Theile zerfallende Aetherfabrikation umständlich und in Folge unvermeidlicher Verluste auch kostbar ist, so hat man Apparate construirt, um ein brauchbares, wenn auch nicht absolut reines Präparat, in einer Operation herzustellen.

Einen hierzu zweckdienlichen Apparat hat Soubeiran angegeben, den vorstehende Figur 46 wiedergiebt. *A* ist eine aus starkem Kupfer gefertigte, innen verzinnte Blase von etwa 60 Liter Inhalt, zur Aufnahme des Alkohol-Schwefelsäure-Gemisches, deren unterer Theil in einem eisernen Mantel *C* hängt, unter welchem sich der Ofen *F* befindet. Die beiden Röhren *p p* führen aus dem Reservoir *M* gleichzeitig oder abwechselnd Weingeist in die Blase und tragen an ihrem unteren Ende Glasröhren, welche einige Centimeter über dem Boden der Blase endigen. Etwa in $^1/_3$ der Höhe über dem Boden liegt ein aus Blei gefertigter Siebboden, welcher dazu dient, die vom Boden aufsteigenden Alkoholdämpfe zu vertheilen und sie dadurch mit der Schwefelsäure inniger in Berührung zu bringen. In den Helm *B* ist eine nach innen durchlöcherte Bleiröhre eingelöthet, in die ein Thermometer *i* bis unter den Stand des Alkohol-Säuregemisches luftdicht eingefügt ist. Die Blase ist von dem Kühlraum durch eine $^1/_2$ Meter starke Mauer *M* getrennt, die von einer Oeffnung für das Ansatzrohr *c b* durchbrochen ist, welches die Dämpfe zunächst in den kupfernen Condensator *D* von etwa 100 Lit. Inhalt führt, und der wieder durch das aus dem Kühlfass ablaufende Wasser warm gehalten wird, so dass sich in dem Condensator Wasser und ein Theil des mitübergehenden Alkohols abkühlen und darin zurückbleiben, während die Aetherdämpfe unverdichtet weiter gehen. Glasrohr *v* dient als Standzeiger, der Hahn *r* zum Entleeren des Condensationsprodukts. Die unverdichteten Aetherdämpfe gehen durch *t* und werden bis auf den Boden des Gefässes *O* geleitet, über dem sich ein durchlöcherter Boden befindet, auf welchen soviel granulirte Holzkohle geschüttet ist, dass das Gefäss fast davon angefüllt wird. Die Kohle bindet Weinöl und Schwefeldioxyd, während der Aetherdampf weiter durch *t'* in das Schlangenrohr der Kühltonne *S* dringt und hier verdichtet durch *t''* in dem in einem tiefer liegenden Raume (Keller) aufgestellten Sammelgefässe aufgefangen wird. Letzteres ist mit einem Rohr *t'''* zur Ableitung nicht verdichteter Aetherdämpfe versehen.

Da die Darstellung des Aethers öfter in pharmazeutischen Laboratorien namentlich zu Informationszwecken vorgenommen wird, die Operation selbst, sobald sie mit einigem Geschick und Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln geleitet, völlig gefahrlos verläuft, so ist in Fig. 47 die Abbildung eines zweckdienlichen Apparats gegeben, der wohl an sich bezw. seiner Handhabung verständlich sein dürfte.

a ist das Gefäss, welches den Weingeist enthält, mit Schwimmer *r* und Trichter *e* und über seinem Boden mit einem Abzugsrohr versehen ist. Hahn *g* regulirt den Abfluss, das gläserne Verlängerungsrohr *i* reicht in das Alkohol-Säuregemisch, welches sich in dem Kolben *b* befindet. Letzterer steht in einem Sandbade, die Oeffnung ist entweder mit einem dreimal durchbohrten Kork oder Bleideckel, welcher auf den Hals des Kolbens übergreift und der mit Leinmehl aufgekittet wird, versehen. In die eine Oeffnung wird ein Bleirohr oder starkes Glasrohr *l* von etwa 25 mm Lichtweite gesteckt und mit der Kühlschlange verbunden, durch die zweite das Alkoholzuflussrohr *i* und durch die dritte ein bis in den Kolbeninhalt reichendes Thermometer. Als Vorlage dient ein Gefäss aus Metall, das ein Abzugsrohr trägt. Die Vorlage wird möglichst nicht in dem Arbeitsraum, sondern in einem darunter befindlichen, aber durch ein Fenster genügend belichteten Raum aufgestellt; dieselbe ist durch ein Bleirohr direkt mit der Kühlschlange verbunden. Das Abflussrohr *i* muss an seinem in das Gemisch eintauchenden Ende etwas verengt sein, damit der abfliessende Strahl ein gleichmässigerer sei. Ebenso wird entweder durch einen von aussen angeklebten Papierstreifen oder durch aufgeschütteten Sand der Stand der in dem Kolben eben zum Sieden gebrachten Flüssigkeit angemerkt, damit der Arbeiter während der Destillation in der Lage ist, die zuzulassende Menge Alkohol zu controlliren. Der Schwimmer *r* besteht aus einem Stück dünnen Draht, an dessen unterem und oberem Ende Korke angebracht sind. Die Heizung des Sandbades geschieht anfangs unter allmählicher Ver-

stärkung des Feuers, bis der Kolbeninhalt in ruhiges Sieden geräth. Holz zur Feuerung zu nehmen, ist, wegen des Temperaturwechsels beim Gebrauch dieses Heizmaterials, zu



Der Schwimmer.

Fig. 47.

vermeiden. Auch im Kleinen ist, wie beim Fabrikbetriebe, die Temperatur des siedenden Alkohol-Säuregemisches zwischen 135—140° zu halten. Damit die zu schnelle Bräunung des Gemisches hingehalten werde, ist es praktisch, lose aufgerollten Platindraht in den Kolben zu geben.

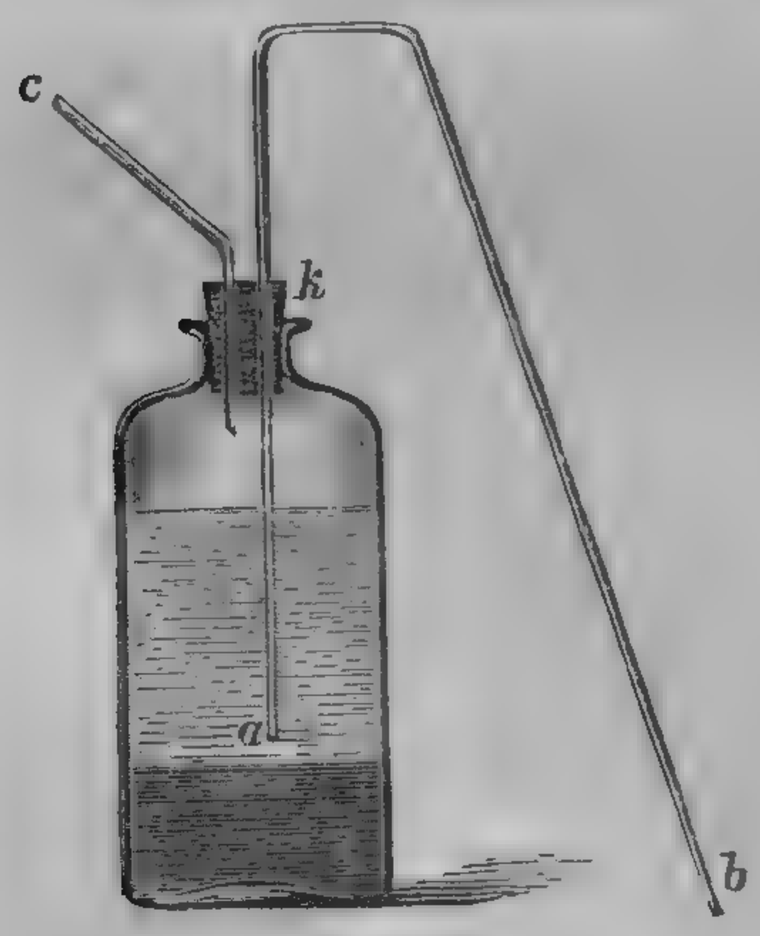


Fig. 48.

Um das Präparat zu reinigen, ist dasselbe in der vorher angegebenen Weise mit Kalkmilch zu behandeln; es geschieht dies in einer Flasche durch öfter wiederholtes, kräftiges Schütteln mit etwa dem vierten Theil Kalkmilch von dem Volumen des Aetherrs. Letzterer wird nach 2—3 Tagen in ein anderes Gefäss abgehebert (vgl. Fig. 48) und jetzt mit $^1/_{10}$—$^1/_8$ seine Volumens mit Wasser ausgeschüttelt, um den vorhandenen Alkohol zu entfernen. Nachdem 4—5 Mal mit Wasser gewaschen worden, wird der Aether in eine trockne Flasche gebracht, in die geschmolzenes Calciumchlorid (ca. 2 Theile auf 50 Theile Aether) gethan war, mit dem der Aether unter bisweiligem Schütteln einige Tage in Berührung bleibt, um vollständig wasserfrei zu werden. Darauf wird er aus einer Retorte im Wasserbade rektificirt.

Bezüglich der Rektifikation des Aethers, wie überhaupt in allen Fällen, wo Aether für sich oder aus einem Gemisch mit anderen Substanzen abgezogen

werden soll, ist zu beachten, dass dies niemals in einem Raume vorgenommen werde, wo sich eine Flamme irgend welcher Art befindet. Man bringt vielmehr das den Aether oder das Aethergemisch enthaltende Geräth (Retorte, Kolben) in ein passendes Wasserbad und giesst, nachdem Retorte oder Kolben mit dem Kühlapparate fest und dicht verbunden sind, ohne das Destillationsgefäss zu berühren, warmes Wasser von ca. 60° in das Wasserbad und erneuert dies nach Bedarf. Neuerdings hat man Wasserbäder construirt, die unten am Boden von einem dichten Drahtnetz umgeben sind, in welchem ein Bunsenbrenner steht. Die Flamme des letzteren ist auf diese Weise nach Art der Davy'schen Sicherheitslampe verwahrt; die Abkühlung der Aetherdämpfe, welche sich etwa in dem Arbeitsraume finden sollten, unter ihre Entzündungstemperatur vermindert die Feuergefahr, die Dämpfe verbrennen für gewöhnlich nur innerhalb des Drahtnetzes. Auf demselben Princip beruht die Vorrichtung, die man beim Abdunsten von Aether benutzt. Diese besteht darin, dass man die mit Aether beschickten geräumigen Abdampfgefässe (Schalen u. s. w.) in ein angewärmtes Wasserbad setzt, nachdem sie vorher dicht mit einem feinmaschigen Drahtnetze bedeckt oder umgeben wurden. Allerdings muss zur weiteren Sicherheit die Operation entweder unter geschlossenem Abzuge oder in einem besonderen Raume vorgenommen werden.

Nach der Theorie geben 100 Th. absoluter Alkohol 80,4 Th. Aether, in der Praxis ist man mit 70—71 Proc. zufrieden.

Theorie der Aetherbildung. Der Aethyläther ist die zuerst dargestellte Verbindung einer Gruppe von Körpern, die wir mit dem Namen „Aether" bezeichnen, und hat deshalb kurzweg den Namen „Aether" behalten. Schon seit Anfang dieses Jahrhunderts versuchte man eine Erklärung für die Bildung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure und für die Gruppirung seiner Elemente. Es soll hier jedoch keine Geschichte der Synthese, sondern eine Begründung des heute gültigen Aetherbildungsprocesses gegeben werden.

Bei höherer Temperatur findet Aetherbildung statt durch Einwirkung verschiedener, Wasser entziehender Substanzen auf Alkohol, z. B. durch Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, eine Menge Chloride, wie die des Zinks, Zinns, Calciums, Mangans, Eisens u. s. w. Man nannte deshalb im Gegensatz zum Alkohol, der „Aethyloxydhydrat" war, den Aethyläther noch vor 40 Jahren wissenschaftlich „Aethyloxyd". Anderseits aber war eine wichtige Thatsache bekannt und zwar die, dass sich beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure Aethylschwefelsäure bilde. Man hatte nach Liebig angenommen, dass diese beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure zerfalle. Allein es gelang nicht, diese Theorie durch das Experiment zu beweisen. 1851 hob Williamson (Annalen d. Ch. u. Pharm. 77, pag. 37, 73, 81) diese Schwierigkeit, indem er zeigte, dass die Aetherbildung auf zwei, sich gleichzeitig vollziehenden Reaktionen beruhe, nämlich

1. auf der Entstehung von Aethylschwefelsäure und Wasser aus Schwefelsäure und Alkohol:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + H_2O,$$

Schwefelsäure Alkohol Aethylschwefelsäure Wasser

2. auf der Einwirkung von Alkohol auf Aethylschwefelsäure bei höherer Temperatur unter Wiederherstellung von Schwefelsäure:

$$SO_2 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Aethylschwefelsäure Alkohol Aethyläther Schwefelsäure.

Der Theorie nach müsste also dieselbe Menge Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge Alkohol in Aether überzuführen vermögen, weil durch Zufluss von Alkohol wieder die Bildung der Aethylschwefelsäure u. s. w. fortgesetzt

wird. In der Praxis sahen wir vorher, dass dies nicht der Fall ist infolge Nebenbildung verschiedener anderer Zersetzungsprodukte und Wasseraufnahme der Schwefelsäure.

Einen durchschlagenden Beweis für die Richtigkeit der Theorie Williamson's gaben ferner folgende Fundamentalversuche. Wurde Natriumäthylat mit Jodäthyl in Wechselwirkung gebracht, so entstand ebenfalls Aethyläther,

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5.O.C_2H_5,$$

Natriumäthylat Jodäthyl Jodnatrium Aethyläther

während bei Anwendung von Jodmethyl sich Aethylmethyläther bildete,

$$C_2H_5ONa + CH_3J = NaJ + C_2H_5.O.CH_3,$$

Natriumäthylat. Jodmethyl Jodnatrium Aethylmethyläther

Versuche, die ferner dazu führten, dass diejenigen Aether, welche aus zwei gleichen Radikalen zusammengesetzt sind, einfache Aether, zu denen also unser Aethyläther gehört, genannt wurden, während diejenigen Aether, deren Radikale verschiedene, wie hier beim Aethylmethyläther, sind, gemischte Aether heissen.

Diese letzteren lassen sich auch analog dem Aethyläther darstellen. Z. B. wenn Aethylalkohol auf Amylschwefelsäure einwirkt, entsteht Aethylamyläther:

$$SO_2{<}^{OC_5H_{11}}_{OH} + C_2H_5OH = {}^{C_5H_{11}}_{C_2H_5}{>}O + SO_2{<}^{OH}_{OH}.$$

Amylschwefelsäure Aethylalkohol Aethylamyläther Schwefelsäure.

Eigenschaften. Aether ist eine klare, farblose, neutrale, sehr leicht bewegliche, äusserst flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von durchdringendem, eigenartig erfrischendem Geruch und Geschmack mit kühlendem, etwas bitterem Nachgeschmack. Spez. Gewicht 0,720. Siedepunkt 35°. Diese Bedingungen sind nur von einem reinen, wasser- und alkoholfreien Präparate zu erfüllen.

Aether verbrennt mit weisser, mässig leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure, beim Verdunsten des Aethers unter geeigneten Bedingungen wird starke Abkühlung erzeugt (Anwendung zu Eismaschinen). Reiner Aether gefriert bei —129°, leitet Elektricität nicht. Er ist ein Lösungsmittel für eine grosse Zahl organischer, wie für unorganische Körper, ebenso für flüchtige und fette Oele, Fette, Harze, Alkaloide, Säuren, Schwefel, Phosphor, Jod, Eisenchlorid u. s. w. Von Paraffin wird Aetherdampf leicht aufgenommen (für Exsiccatoren zu beachten). 1 Th. Aether wird bei 15° von 10 Th. Wasser, 1 Th. Wasser von 35 Th. Aether gelöst.

Bis in die letzte Zeit galt Aether als ziemlich beständiger Körper, allein es hat sich herausgestellt, dass derselbe von Licht und Luft sehr leicht zersetzt wird. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter diesen Umständen wurde bereits 1863 von Babo nachgewiesen. Doch ist diese Bildung nicht nur abhängig von der Einwirkung der Luft und des Lichts, sondern sie ist auch stets begleitet von der Bildung des Vinylalkohols, $CH_2:CH.OH$, der bis zu einer Menge von 0,5 % vorgefunden ist.

$${}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O + O_3 = CH_2:CH.OH + {<}^{HO}_{HO}\}$$

Anderseits entsteht durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aether Vinylalkohol, Wasser und Ozon,

$$3\left[{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O\right] + 9\,H_2O_2 = 6\,[CH_2:CH.OH] + 12\,H_2O + O_3,$$

und wiederum oxydirt das gebildete Ozon, ebenso der Luftsauerstoff, den Vinylalkohol zu Essigsäure (Erklärung für die oft beobachtete saure Reaktion des

Aethers). Ferner lässt sich noch nachweisen, dass jeder, selbst aus reinen Materialien dargestellte Aether, wenn auch kein Wasserstoffsuperoxyd, doch immer kleine Mengen Vinylalkohol enthält.

Aufbewahrung und Handhabung. Wegen seiner Flüchtigkeit bewahrt man Aether in gut verschlossenen und mit Leder verbundenen Flaschen an einem kühlen Orte auf.

Weil sich Aether bei jeder Temperaturerhöhung verhältnissmässig stark ausdehnt, mehr wie andere Flüssigkeiten, so dürfen die Flaschen nie ganz, sondern höchstens bis $^9/_{10}$ ihres Rauminhalts gefüllt werden. Die Grösse derselben ist so zu wählen, dass sie gefüllt nicht zu schwer und dadurch ungeschickt werden, also bequem zu handhaben sind. Ebenso gewöhne man sich, Aether nie anders als mit Hülfe eines Trichters einzufassen, resp. aus grösseren Flaschen auszugiessen!

Nach Vorschrift des Arzneibuches muss Aether auch vor Licht geschützt (in der Officin in gelben oder schwarzen Standgefässen in kleiner Menge) aufbewahrt werden.

Der grössere Vorrath wird im Keller in einem besondern, vor Licht geschützten Spinde aufbewahrt.

Da das Abfüllen von Aether niemals bei Licht, selbst nicht unter Benutzung einer Laterne — und stellte man diese auch weit ab — geschehen soll, so ist erforderlich, dass der Keller genügend belichtet ist, ebenso das Aetherspind selbst, nachdem man die Verschlussthür geöffnet hat.

Geschieht es, dass grössere Mengen Aether durch Bruch der Gefässe u. s. w. in Räumen verschüttet werden, so ist durch alsbaldiges Oeffnen von Fenstern und Thüren Zugluft zu schaffen, um die Verdunstung des Aethers zu befördern. Da aber, wie oben angeführt, ein Gemisch von Aetherdampf und Luft wie Knallgas äusserst explosiv ist, so darf während einiger Zeit der mit Aetherdampf gefüllte Raum nicht mit Licht betreten werden. Es geschehe dies erst dann, wenn kein Geruch nach Aether mehr wahrnehmbar ist.

Bei Abgabe von Aether in grösseren oder auch kleineren Mengen ist der Empfänger jedesmal auf die Feuergefährlichkeit der Substanz aufmerksam zu machen.

Die passendste Zeit zum Einkauf des Aethers ist die kalte Jahreszeit, weil bei niederer Temperatur die Spannung des Aetherdampfes, der Druck, den dieser auf die Gefässwandung ausübt, ein erheblich geringerer ist, als bei höherer Temperatur. Daher geschieht es, dass in der wärmeren Jahreszeit die Gefässe (Ballons u. s. w.) auf dem Transport bersten, weil sie dem Druck nicht genügenden Widerstand leisten. Bei 0° ist der Druck des Aetherdampfes gleich einer Quecksilbersäule von 183 mm, bei 10° schon einer solchen von 286 mm gleich und bei 20° steigt dieser Druck auf 433 mm Quecksilbersäule. Ebenso nehmen 1000 Rmth. Aether von 5° bei 20° den Raum von 1020 Rmth. ein.

Die in der Kälte gefüllten oder die bei niederer Temperatur von ausserhalb eintreffenden Aetherbehälter müssen daher, sobald sie an einen wärmeren Ort übergeführt sind, durch Aufziehen der Pfropfen gelüftet werden.

Wir halten es geboten, auf alle die Vorsichtsmaassregeln nachdrücklichst aufmerksam zu machen. Sie sind nicht blos theoretisch, sondern durch eigene und fremde Erfahrungen eingegeben.

Ferner ist in den letzten Jahren mehrfach die Erscheinung beobachtet worden, dass Aether, namentlich sog. Aether purus, beim Verdampfen der letzten Antheile äusserst heftig explodirte. Schär vermuthet wohl nicht mit Unrecht, dass diese Explosionen infolge Zersetzung von in dem Aether enthalten gewesenem Wasserstoffsuperoxyd herrühren. Wir haben oben gezeigt, dass letzteres sich neben Vinylalkohol bei Licht- und Luftzutritt im Aether bildet, und da kann es kommen, dass ein seltener gebrauchtes, aber länger belichtetes Präparat diese unliebsamen Verunreinigungen in grösserer Menge enthält, wie dasjenige, welches rascher verbraucht wurde und jenen Einflüssen nicht ausgesetzt war.

Ein Aether, welcher Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol enthält, enthält auch freie Essigsäure (Prüfung s. unten).

Um einen solchen Aether wieder brauchbar zu machen, d. h. von diesen Zersetzungsprodukten zu befreien, verfährt man folgendermassen. Zunächst wird derselbe mit wässriger schwefliger Säure oder einer Lösung von Natriumsulfit mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, einige Zeit geschüttelt und dies innerhalb einer Stunde öfter wiederholt, um das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Dann wird der Aether abgehoben und ist durch Schütteln (während 24 Stunden zeitweise zu wiederholen) mit Kalkmilch zu entsäuern. Darauf wird der Aether wieder abgehebert, mittels eines Scheidetrichters werden die letzten Antheile getrennt und über Chlorcalcium entwässert. Dem von letzterem abgegossenen Aether setzt man auf je 1 kg etwa 1 g Phenylhydrazin, $C_6H_5HN.NH_2$, zu und rektificirt schliesslich aus dem Wasserbade. Phenylhydrazin entzieht dem Aether den vorhandenen Vinylalkohol unter Bildung einer dem Aethylidenphenylhydrazid, $C_6H_5HN.NHC_2H_3$, isomeren Verbindung, die mit den Aetherdämpfen nicht flüchtig ist.

Ein derartig gereinigter Aether ist im Dunkeln, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, unbegrenzt haltbar und entspricht, sobald er frei von Alkohol war, allen Anforderungen an Reinheit.

Prüfung. Die von der Ph. angegebene äussere Beschaffenheit des Aethers nach Ansehen, Geruch und Geschmack, ebenso die Löslichkeit in Weingeist und fetten Oelen wird schon von geringwerthigen Präparaten erfüllt, die im Handel als Aether rectificatus und bisrectificatus vorkommen. Doch diese Fabrikate genügen den übrigen Forderungen an einen pharmazeutisch brauchbaren Aether nicht. Befeuchtet man ein Stück Fliesspapier mit Aether, lässt denselben freiwillig abdunsten, so darf das Papier keinen fremdartigen Geruch haben, der etwa von Fuselöl und seinen Derivaten stammen könnte. Nur eine wasser- und alkoholfreie Waare zeigt das spez. Gew. von 0,720 bei 15° und einen Siedepunkt von 35° (siehe Tabelle der spez. Gewichte). Das erstere prüft man mittels einer Westphal'schen Wage oder einer Aräometerspindel. Die Feststellung des Siedepunktes geschieht in der Weise, dass man etwa 25 bis 30 gr Aether in ein Siedekölbchen von 80—100 ccm Inhalt giebt, das Kölbchen mit einem gequetschten Kork verschliesst, durch den ein Thermometer gesteckt war. Das Quecksilbergefäss (Fig. 2 auf S. 3 diene zur Erläuterung) muss mit seinem oberen Ende dem Abflussrohr des Kölbchens gegenüber stehen. Man verbindet das Kölbchen mit einem Liebig'schen Kühler und setzt es in ein laues Wasserbad. Die zuerst sich verdichtenden Aetherdämpfe haben gewöhnlich eine Temperatur von 34—34,5°, weil das Thermometer noch nicht ganz durchwärmt war, später aber, namentlich am Ende des Versuchs, darf die Temperatur 35° nicht übersteigen, andernfalls sind schwerer flüchtige Substanzen, Alkohol und Wasser, dem Aether beigemischt.

Auf Alkohol prüft man ausserdem noch in folgender Weise. 40—50 Raumtheile Aether werden mit 10 Raumtheilen Wasser ausgeschüttelt, die eine Hälfte der wässrigen Lösung wird mit 2 Tropfen Kaliumdichromatlösung und ebensoviel verdünnter Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt; tritt nach dem Erwärmen und Stehen eine Grünfärbung (Chromisulfat) ein, die sich schärfer beobachten lässt, wenn man gegen weisse Unterlage in das Reagensglas von oben hineinsieht, so ist Alkohol zugegen. Zur weiteren Controlle benutzt man noch die zweite Hälfte der Ausschüttelung, zu welcher ein Tropfen Kalilauge und zwei Tropfen volumetrische Jodlösung gegeben werden. Ein nach dem Erwärmen auftretender Geruch nach Jodoform und sich später ablagernde gelbe Krystallflitter des letzteren beweisen ebenfalls die Gegenwart von Alkohol.

Einen geringen Wassergehalt erkennt man auf die Weise, dass etwa 15 ccm Aether in eine trockne Probirröhre gegeben und dazu etwa 0,2 Tannin geschüttet werden. Nach dem Schütteln der beiden Substanzen muss sich die

Gerbsäure wieder pulverförmig absetzen, eine klebrige Beschaffenheit, Anhaften an die Wandung des Glases beweist, dass der Aether nicht genügend getrocknet war.

Auf freie Säuren lässt die Ph. durch Abdunsten von 5 ccm Aether prüfen, dessen feuchter Beschlag blaues Lackmuspapier nicht röthen darf. Zu diesem Behuf giebt man die angegebene Aethermenge auf ein Uhrglas und lässt den Aether freiwillig verdunsten. Durch die stattfindende rasche Verdampfung wird so viel Wärme gebunden, dass sich die Feuchtigkeit der Luft auf dem Uhrschälchen in Tröpfchen niederschlägt, die dann bei Gegenwart von Säuren (Essigsäure, entstanden durch Oxydation des Vinylalkohols u. a.) angefeuchtetes blaues Lackmuspapier roth färbt.

Wird Aether mit festem Kaliumhydroxyd kürzere oder längere Zeit in Berührung gebracht und tritt dabei eine Gelbfärbung entweder des Aethers oder des Aetzkalis ein, so kann dies durch Vinylalkohol oder aber durch Aldehyd bewirkt sein, infolge Bildung von Aldehydharz. Aldehyd, das allerdings nur selten als Verunreinigung des Aethers vorkommt, lässt sich nachweisen, wenn man zu etwa 10—15 ccm Aether 2—3 Tropfen Silbernitratlösung und 1—2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit giebt und schüttelt. Erscheint beim Stehen Braunfärbung (Reduktion des Silbers), so ist Aldehyd zugegen, Vinylalkohol wirkt nicht reduzirend auf alkalische Silberlösung.

Eine ungleich schärfere Prüfung als die der Ph. lässt sich mittels einer alkalischen Lösung von Quecksilbermonoxychlorid, $HgO . HgCl_2$, auf Vinylalkohol ausführen, und da es so leicht gelingt, den Aether von dieser Verunreinigung zu befreien und ihn bei einer einigermassen sorgfältigen Aufbewahrung vor diesem Zersetzungsprodukt zu bewahren, so sollte die nachfolgende Methode den Vorzug verdienen.

Man löst zur Herstellung des Reagens 50 Theile Kaliumbicarbonat in 200 Theilen Wasser, mischt diese mit einer Lösung von 3 Theilen Quecksilberchlorid in 50 Theilen Wasser, schüttelt, lässt 2—3 Tage kalt stehen und filtrirt. Wird der zu untersuchende Aether mit etwa einem gleichen Raumtheil jener Lösung einige Zeit recht kräftig geschüttelt, so entsteht, sobald Vinylalkohol zugegen war, nach 20—30 Minuten ein voluminöser, weisser Niederschlag von Vinylquecksilberoxychlorid, $C_2H_3OHg . HgO . HgCl_2$. Filtrirt man den Niederschlag ab und erhitzt mit Alkalilauge, so schwärzt sich derselbe. (Archiv der Pharm. 27. Bd. Heft 21. 1889.)

Die Prüfung des Arzneibuches mit 10procentiger Jodkaliumlösung bezieht sich, da an Chlor, Brom, Eisenchlorid nicht gut zu denken ist, auf Wasserstoffsuperoxyd, weil ein Aether, welcher letzteres enthält, namentlich bei Gegenwart von Essigsäure, Jod aus Jodkaliumlösung freimacht. Das freigemachte Jod färbt die Lösung gelb und gekochte Stärke (ebenso Jodzinkstärkelösung) blau. Die Reaktion wird in einem kleinen Stöpselfläschchen in den angegebenen Verhältnissen angestellt, das Gemisch darf nicht in's direkte Sonnenlicht zur weiteren Beobachtung gestellt werden, weil sich in diesem Falle Wasserstoffsuperoxyd und ebenso noch Vinylalkohol (siehe oben) bilden würden.

Anwendung. Die Aerzte Jackson und Morton zu Boston wendeten den Aether zuerst als Anaestheticum an. In der Pharmacie wird er zur Darstellung des *Spiritus aethereus*, vieler Tincturen, bei der Bereitung der Gerbsäure etc. gebraucht. Im Handverkauf wird er häufig für technische Zwecke, als Mittel zum Entfernen von Fettflecken, als Lösungsmittel von Harzen bei der Lackbereitung gefordert. Beim Abgeben hat man den Empfänger an die leichte Entzündlichkeit des Aethers zu erinnern.

Aether ist ein äusserst wichtiges Medicament und innerlich in mässigen Gaben in allen den Fällen anzuwenden, wo man momentan eine Erleichterung oder Beseitigung krampfhafter oder nervöser Zustände wünscht. In Einzelgaben von 10—20 Tropfen, in Tagesgaben von 2—3 gr wendet man ihn an bei Hysterie, Krämpfen, Convulsionen, krampfhaftem Schluchzen, neurotischen Zufällen und unterstützt damit die Wirkungen der

Valeriana, des Castoreums und anderer krampfstillender Mittel. Hervorragende Aerzte behaupten, dass die rechtzeitige Anwendung des Aethers in etwas starken Gaben selbst den nahen Tod in Folge gichtischer Metastasen und Localisation dieser Uebel auf Herz, Gehirn und Nervencentren verhüten könne. Bei Gallensteinleiden wirkt der Aether auffallend, ohne dass man die Wirkung erklären kann. Man gebe den Aether nie allein, sondern verdünnt mit Weingeist, Tincturen, Syrupen etc.

Eine subcutane Anwendung ist mehrmals versucht worden. Soltmann empfahl 1—2 Spritzen (0,75—1,5 gr) zur Injection in gefährlichen Stadien der Cholera infantum.

Aether ist ferner ein topisches Anaestheticum, indem er verdampfend Kälte bis zum Gefrierpunkt erzeugt, besonders wenn er in Staubform (mittels eines Verstäubers) in Anwendung kommt. Auf schmerzhafte Stellen des Körpers geträufelt, lindert er häufig den Schmerz sofort, z. B. bei Migräne.

Viele Aerzte ziehen den Aether dem Chloroform als Anaestheticum vor, weil die Todesfälle in Folge der Anästhesie durch Aether verhältnissmässig weit geringer sind als nach der Anwendung des Chloroforms.

Dass bei dieser Verwendung des Aethers in dem Zimmerraume absolut kein Licht sein darf, ist zu beachten. Zu Lyon ereignete es sich, dass die Aerzte zu der Operation den Thermokauter Paquelin's (einen das Glüheisen ersetzenden Apparat) anwendeten und plötzlich standen Patient, Aerzte und Bett eine halbe Secunde hindurch in Flammen.

Die Aetherperlen, *Perles d'éther* (de Clertan) enthalten in einer linsenförmigen Leimkapsel 4—5 Tropfen Aether. Verschluckt erzeugen sie ein Gefühl der Erfrischung und angenehmer Belebung. Man nimmt diese Perlen zu 2—3—5 Stück. In Frankreich giebt man den Kindern einen Aethersirup, ein Gemisch aus Aether und Weingeist ana 5 gr mit 90 gr Sirupus Sacchari.

In Nord-Amerika und Grossbritannien gebraucht man häufig den Aether wie bei uns die Säufer den Schnaps und soll sich in Folge des starken Genusses eine chronische Krankheit, der Aetherismus, einstellen, welche mit dem Säuferwahnsinn viele Aehnlichkeit zeigt.

Um Aether dem Wasser zu incorporiren, bedient man sich des Wallraths (Cetaceum). Man löst 1 Th. Wallrath in 25—30 Th. Aether, giesst diese Lösung auf das Wasser und schüttelt schnell und kräftig einige Minuten durcheinander.

Aether gelatinatus ist eine durch Schütteln aus 1 Volumen frischem Hühnereiweiss und 4 Volumen Aether bewirkte Mischung in Form einer durchscheinenden Gelatine.

Aether aceticus.

Essigäther; Aethylacetat; Essigsaures Aethyl; Essigsäure-Aethyläther; Essigsäureäther; Essignaphtha; Acetas aethylicus; Naphtha Aceti; Éther acétique; Naphte acétique; Acetic ether; Éter acético Hisp; Ether aceticu Rom.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74—76° siedend. Spez. Gew. 0,900—0,904. Blaues Lackmuspapier darf durch Essigäther nicht sofort geröthet werden. Bestes Filtrirpapier, mit Essigäther getränkt, darf gegen Ende der Verdunstung einen Geruch nach fremden Aetherarten nicht abgeben. Wird 1 Raumtheil Essigäther mit 1 Raumtheile Wasser von 15° kräftig geschüttelt, so darf die Raummenge des letzteren höchstens um den zehnten Theil zunehmen. Wird 1 Raumtheil Essigäther auf 1 Raumtheil Schwefelsäure geschichtet, so mache sich eine gefärbte Zone nicht bemerkbar.

Geschichtliches. Eine Vorschrift zur Darstellung von Essigäther wurde zuerst 1759 vom Grafen Lauragais bekannt gemacht, nach welcher man gleiche Theile aus Grünspahn destillirter Essigsäure und Weingeist der Destillation unterwarf. Im Jahre 1781 gab Voigt bereits eine rationellere Vorschrift, nach welcher man 8 Th. Kaliumacetat mit einem Gemisch aus 3 Th. conc. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist aus einer Glasretorte destillirte. Fiedler benutzte 1784 dazu das Bleiacetat. Hermbstädt und Remler stellten dann den Essigäther durch Destillation aus einem Gemisch von concentrirter Essigsäure und Weingeist dar. Die Möglichkeit der Essigätherbildung aus diesem Gemisch war schon von Scheele bestritten, welcher zu diesem Prozess die Gegenwart von freier Schwefelsäure unumgänglich nothwendig hielt. Buchholz (1805), dann etwas später Schulze und Lichtenberg vertheidigten auf Grund ihrer Erfahrungen die Ansicht Scheele's. Später destillirte man den Essigäther aus entwässertem Natriumacetat, welches mit einem Gemisch aus conc. Schwefelsäure und Weingeist übergossen war. Von der Ansicht befangen, dass das spez. Gew. des Essigäthers sich demjenigen des Aethers nähern müsse, und sich dieses durch Verwendung einer grösseren Menge Weingeist erreichen lasse, war der in den Apotheken bis zum Jahre 1862 gehaltene Essigäther ein Gemisch aus Weingeist und Essigäther. Anfangs der 50er Jahre hatten Becker und Marsson, zwei verdiente Apotheker, versucht, den Essigäther entsprechender den Grundsätzen der Chemie darzustellen und erhielten einen Essigäther, dessen Eigenschwere über 0,904 hinausging. Hager versuchte 1852—1853 die Darstellung eines weingeist- und wasserfreien Aethers unter Anwendung von Natriumacetat, Schwefelsäure und Weingeist in streng stöchiometrischen Verhältnissen, mit dem glücklichen Griffe, die Destillation aus dem Wasserbade vorzunehmen, und erhielt einen Essigäther von 0,9043 spez. Gew. bei 17,5° C. (Hager's Commentar zu den neuesten Pharmakopoën Norddeutschlands, 1855).

Darstellung. Im Grossen geschieht die Darstellung des Essigäthers in chemischen oder besonderen Aetherfabriken. Man benutzt dazu den von Soubeiran angegebenen Apparat zur Aetherfabrikation (s. S. 206).

In dem Weingeistbehälter *M* befindet sich ein Gemisch von gleichen Raumtheilen 96%igem Weingeist und Essigsäure von 93—94%. Das Gemisch fliesst durch die Röhren *p p* in die Destillirblase *A*, in welcher sich eine Mischung von 15 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist befindet, die man auf 130—135° erhitzt hat. Das für die Fabrikation des Aethyläthers benutzte Gefäss *O* wird in der Regel ausgeschaltet, da sich bei Anwendung von reinen Materialien wenig Zwischenprodukte bilden, die man andererseits durch Ausschütteln (s. weiter unten) entfernt. Es wird ein Produkt von 90% Gehalt an reinem Essigäther erzielt.

Da aber die Darstellung des Essigäthers in pharmazeutischen Laboratorien eine durchaus lohnende ist, so soll eine durch mehrseitige Erfahrung erprobte Methode nachstehend gegeben werden.

Man benutzt nicht, wie bei der Bereitung im Grossen, Alkohol, Essig- und Schwefelsäure, sondern trockenes Natriumacetat, Alkohol und Schwefelsäure. Von diesen werden theoretisch gleiche Moleküle erfordert:

$$\underset{82}{CH_3COONa} + \underset{46}{C_2H_5OH} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{88}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O + NaHSO_4.$$

Mithin würden auf 82 Th. wasserfreies Natriumacetat 46 Th. absoluter Alkohol und 98 Th. Schwefelsäure zu nehmen sein. — Allein die Praxis hat gezeigt, dass bei Anwendung von etwas mehr Alkohol und Schwefelsäure ein besseres Produkt und grössere Ausbeute erzielt wird. Man verwendet auf 82 Th. trockenes Natriumacetat 57,5 Th. absoluten Alkohol und 109 Th. Schwefelsäure von 94% = 0,836 spez. Gew. Es ist aber nicht erforderlich, absoluten Alkohol zu nehmen, sondern man nimmt Weingeist von 90—93 Gewichtsprocenten (= 0,822—0,814 spez. Gew.) und berechnet dessen Menge nach absolutem Alkohol. Z. B. werden von 92%igem Weingeist statt 57,5 Th. absolutem Alkohol 62,5, von 90%igem 63,9 Gewichtstheile zu nehmen sein. Zunächst wird das Natriumacetat entwässert und das Alkohol-Schwefelsäuregemisch hergestellt.

Man bringt das Natriumacetat, welches nur Spuren von Chlor enthalten darf, in einen eisernen, vorher tarirten Kessel und erhitzt unter beständigem Rühren mit einem Spatel über ganz schwachem, freiem Feuer. Natriumacetat schmilzt und siedet in seinem Krystallwasser (3 Mol.) bei 120°, verliert bei 130° dasselbe gänzlich, wird trocken, schmilzt dann bei 319° nochmals und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Diese Eigenschaften sind zu berücksichtigen. — Sobald der Rückstand breiig erscheint,

entfernt man den Kessel vom Feuer und rührt die Masse unausgesetzt so lange, bis sie in ein glänzend weisses, schuppiges Pulver zerfallen ist. Darauf wird der Kessel nochmals auf's Feuer gestellt und unter Rühren so lange weiter erhitzt, bis das Pulver leicht beweglich geworden ist und bei der Bewegung stäubt. Ferner controlirt man durch öfteres Wägen des Kessels, ob alles Wasser ausgetrieben ist. 138—140 Th. krystallisirtes Natriumacetat geben 82—84 Th. trockenes, ein Mehrgewicht würde anzeigen, dass noch nicht alles Wasser ausgetrieben wäre. Beim Rühren des staubigen Pulvers hat der Arbeiter das Kopfhaar zu bedecken (Hirsch), weil das entwässerte Natriumacetat begierig Wasser anzieht und dabei die Haare zusammenklebt (über H_2SO_4 getrocknetes Salz besitzt diese Eigenschaft nicht). Ein Schmelzen des trockenen Natriumacetats ist nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, weil das danach zu pulvernde Salz schwerer durchdringlich ist von dem Säuregemisch, als das scharf getrocknete Pulver. 82 Th. desselben werden noch möglichst warm in einen langhalsigen Kolben gethan und nach gutem Verschluss des letzteren bei Seite gestellt.

Um beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure einen Verlust an ersterem, Zerspringen des Gefässes u. s. w. zu vermeiden, wägt man in einer geräumigen Flasche die nöthige Menge Weingeist ab, setzt auf die Flasche einen Glastrichter, in dessen Spitze von oben ein Glasrohr (dasselbe muss bis über den Rand des Trichters hinausgehen) oder Glasstab gesteckt wird, und giesst die abgewogene Menge Schwefelsäure in den Trichter. Die Säure fliesst, da der Glasstab die Spitze nur theilweise verschliesst, tropfenweise in den Weingeist, sammelt sich auf dem Boden der Flasche an, ohne dass eine wesentliche Temperaturerhöhung bemerkbar wird. Nach 1—2 Stunden wird die Flasche langsam bewegt, um die Säure vollends mit dem Alkohol zu mischen. Das Gemisch bleibt 1—2 Tage zur weiteren Bildung von Aethylschwefelsäure stehen.

Nachdem die Vorbereitungen derartig getroffen sind, wird der Kolben auf einen Strohkranz in einen Wasserbadkessel gestellt, in den man kaltes Wasser giesst. Vermittels eines Trichters wird das Säuregemisch sehr langsam, möglichst in die Mitte des Natriumacetats, gegossen. Hierbei ist jede Erwärmung über Handwärme sorgfältig zu vermeiden, und sollte die Temperatur höher steigen, so ist das Eingiessen des Säuregemisches nicht nur für längere Zeit auszusetzen, sondern auch sofort für Kühlung zu sorgen. Der Kolben darf ferner nur zu $^3/_4$ von dem Gemisch gefüllt sein, er wird mit einem einmal durchbohrten Kork versehen, in welchen ein im Winkel von 70° gebogenes, möglichst weites Ableitungsrohr gesteckt ist, das mit einem Liebig'schen Kühler verbunden wird. Als Lutum für Kork und Rohr benutzt man Leinmehl mit Wasser. Nachdem der Apparat beschickt ist, wird das Wasserbad angeheizt, anfangs gelinde, gegen das Ende zum Kochen. Das übergehende Destillat fängt man in einer enghalsigen, weiten Flasche auf, die schräge an das Kühlrohr angelegt und durch feuchtes Pergamentpapier dicht, aber lose verbunden wird. Gegen Ende der Destillation, sobald das Destillat nur noch träge abläuft, wird die Vorlage entfernt und das zuletzt Übergehende, das hauptsächlich aus verdünnter Essigsäure besteht, besonders aufgefangen. Bei gut geleiteter Operation werden gegen 90 Th. Essigäther aus obigen Mengenverhältnissen erhalten. Ein langhalsiger Kolben ist einem kurzhalsigen oder gar einer Retorte deshalb vorzuziehen, weil sich dem Destillat weit weniger Alkohol und Essigsäure beimischen, vielmehr durch Abkühlung immer wieder aus dem Kolbenhalse in das Gemisch zurückfliessen. Zu der rückständigen, noch warmen Salzmasse giebt man reichlich warmes Wasser, rührt ab und zu vorsichtig, um den Salzkuchen zu lösen.

Der so erhaltene Essigäther ist stets mehr oder weniger mit kleinen Mengen Essigsäure, Alkohol und Wasser verunreinigt. Um ihn hiervon zu befreien, wird er zunächst mit $^1/_4$—$^1/_3$ seines Volumens mit einer wässrigen Lösung aus 20 Th. Kochsalz, 1—2 Th. Soda auf 100 Th. ausgeschüttelt. Kalkmilch oder verdünnte Natronlauge dürfen nicht zum Entsäuern angewandt werden, weil dadurch bereits Zersetzung des Essigäthers herbeigeführt wird. Ebenso ist Ausschütteln mit Wasser weit weniger vortheilhaft, als mit Salzlösung, weil Essigäther in letzterer lange nicht so leicht löslich ist, als in Wasser. Das Ausschütteln wird 2—3 mal mit neuen Mengen Salzlösung wiederholt, und zwar geschieht dies vortheilhaft in einer Flasche, an die ein Heber angebracht werden kann, mit dessen Hülfe der oben schwimmende Aether umgefüllt wird (vgl. Fig. 48 auf S. 208).

Die letzten Antheile werden mittels Scheidetrichters getrennt. Der von Alkohol und Säure befreite Aether muss entwässert werden, weil er sich sonst beim Aufbewahren leichter zersetzt (sauer wird), wie ein wasserfreies Präparat. Das Entwässern geschieht am besten durch frisch geglühtes Kalium carbonicum crudum. Ebenso macht man den beim Aufbewahren sauer gewordenen Essigäther hierdurch wieder brauchbar. Chlorcalcium darf übrigens zum Trocknen des Essigäthers nicht genommen werden, da

letzterer, wie Alkohol, sich mit $CaCl_2$ chemisch verbindet (vgl. Liebig, Annalen 30, p. 144). Man bringt den abgehobenen Essigäther in eine trockene Flasche, schüttet etwa 10% von dem Gewicht des Aethers frisch geglühte Pottasche hinein, die selbstverständlich vorher abgekühlt war, und lässt unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage stehen. Der getrocknete Aether wird darauf in einen Kolben (oder diesmal auch statt dessen in eine Retorte) von der durchfeuchteten Pottasche abgegossen und aus dem Wasserbade langsam abdestillirt. Der zuletzt übergehende Rest wird auch jetzt gesondert aufgefangen, weil er stets mehr Alkohol und Wasser enthält, als das übrige Destillat.

(Weiter s. über Reinigung etc. des Essigäthers: Markownikow, Berichte d. chem. Ges., 6. Jahrg., S. 1177, und Clark, Berichte d. chem. Ges., 16. Jahrg, S. 1227.)

Da Essigäther eine leicht entzündliche Substanz ist, so ist bei seiner Darstellung und Handhabung mit Vorsicht zu verfahren.

Theorie. Die Bildung des Essigäthers beruht nach der zuletzt gegebenen Darstellungsweise auf der Wechselwirkung zwischen Aethylschwefelsäure und Natriumacetat. Erstere entsteht beim Mischen von Schwefelsäure mit Alkohol unter Abspaltung von Wasser:

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

Schwefelsäure Alkohol Aethylschwefelsäure Wasser.

Lässt man das Gemisch auf Natriumacetat einwirken, so wird primäres (saures) Natriumsulfat und Essigäther (Aethylacetat) gebildet:

$$C_2H_5HSO_4 + CH_3COONa = NaHSO_4 + CH_3COOC_2H_5$$

Aethylschwefelsäure Natriumacetat primäres Natriumsulfat Essigäther (Aethylacetat).

Der Essigäther gehört zu der Reihe von chemischen Verbindungen, die man „zusammengesetzte Aether“ oder „Ester“ nennt. Dieselben unterscheiden sich ihrer Constitution nach von „einfachen“ und „gemischten Aethern“ (vgl. Art. Aether S. 210) dadurch, dass sie nicht wie diese zwei einwerthige Alkoholradikale (Alkyle) enthalten, die an ein Sauerstoffatom gebunden sind, sondern sie bestehen aus einem oder mehreren Alkoholradikalen (Alkylen), die mit dem Rest einer ein- oder mehrbasischen Säure verbunden sind.

Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist, so sind von derselben auch nur neutrale Ester bekannt, zu denen also auch der Essigäther gehört.

Die zusammengesetzten Aether (Ester) (ganz gleich, ob neutrale oder saure) unterscheiden sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens von den eigentlichen Aethern dadurch, dass sie durch Aetzalkalien in die zugehörige Säure und den Alkohol, zersetzt werden. Z. B. bildet sich bei der Behandlung des Essigäthers mit Aetzkali Kaliumacetat und Aethylalkohol:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Essigäther Aetzkali Kaliumacetat Aethylalkohol

ein Verhalten, das auch zur Untersuchung des Essigäthers benutzt wird.

Zur Bildung des Essigäthers aus Essigsäure und Alkohol (s. Darstellung im Grossen) gehört Anwesenheit einer stärkern Säure, wie hier die der Schwefelsäure. Dabei tauscht die Essigsäure das Wasserstoffatom der COOH-Gruppe gegen Aethyl, C_2H_5, der gebildeten Aethylschwefelsäure aus, und unter Entstehung von Essigäther bildet die freigewordene Schwefelsäure mit neuen Mengen Alkohol wieder Aethylschwefelsäure u. s. w.

$$C_2H_5HSO_4 + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2SO_4$$

Aethylschwefelsäure Essigsäure Essigäther Schwefelsäure.

Eigenschaften. Essigäther ist eine farblose, klare, flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit, die einen erfrischenden, angenehmen, fruchtartigen Geruch besitzt. Siedepunkt 74—76°, spez. Gew. 0,900—0,904. Die Angaben über Siedepunkt und spez. Gewicht weichen nicht nur nach den Pharmakopöen der verschiedenen Länder, sondern auch in Lehrbüchern der Chemie von einander ab, so dass die Bestimmung jener beiden Eigenschaften keine allein maass-

gebende für die gute Beschaffenheit sein kann. Essigäther löst sich in 16 bis 17 Th. Wasser von 15°, leicht in Weingeist und Aether. Beim Schütteln mit Wasser nimmt er $^1/_{28}$ Th. Wasser auf. Durch Berührung mit der Luft bildet sich Essigsäure; benetzt man daher blaues Lackmuspapier mit Essigäther, so röthet sich dasselbe nicht sofort, sondern erst am Ende des Verdunstens, wo die Aetherdämpfe den Luftzutritt nicht mehr hindern. Lässt man das durch Essigäther geröthete Papier einige Zeit liegen, so wird es durch Verdunsten der Essigsäure wieder blau. Essigäther brennt mit blasser, russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruchs und Hinterlassung eines sauer reagirenden Rückstandes (Essigsäure). Kaustische Alkalien zersetzen Essigäther schon in der Kälte, von den Carbonaten der Alkalien geschieht dies beim Erhitzen unter Bildung eines Acetats und von Weingeist. Aus wässrigen Lösungen scheiden Kaliumacetat, Natriumchlorid und andere Neutralsalze Essigäther ab. In absolut reinem Essigäther löst sich metallisches Natrium ohne Gasentwicklung unter Bildung von Natriumacetessigsäureester, $CH_3 . CO . CHNa . COOC_2H_5$, auf, beim Einleiten von Chlor in Essigäther entstehen verschiedene Substitutionsprodukte (s. Schillerup, Annalen d. Chem. 111, pag. 129).

Aufbewahrung. Der Essigäther ist, obgleich er weniger flüchtig und feuergefährlich ist, mit ähnlicher Vorsicht wie der Aether aufzubewahren, und zwar an einem kühlen und nicht vom Sonnenlichte getroffenen Orte und in möglichst total gefüllten, gut verschlossenen Flaschen. Wenn er nach längerer Aufbewahrung eine säuerliche Reaktion annimmt, so muss er mit etwas Pottasche geschüttelt (s. o.) und rektificirt werden.

Es ist ein sehr praktischer Griff, in das Standgefäss 3—4 Krystalle Kaliumtartrat zu geben und vor dem Einfassen oder Ausgiessen umzuschütteln. Ein von Wasser völlig freier Essigäther hält sich in ganz gefüllten, gut verschlossenen und vor Tageslicht geschützten Flaschen über Jahr und Tag in neutralem Zustande.

Zur **Prüfung** des Essigäthers auf freie Säure wird ein Streifen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit getaucht, wobei sich unmittelbar nach dem Eintauchen das Papier nicht röthen darf, während nach dem Abdunsten des Aethers auch durch nicht sauren Aether Röthung eintritt. Verschwindet die rothe Farbe des Papiers nach etwa 1—2 Stunden an der Luft und tritt wieder das ursprüngliche Blau hervor, so enthält der Essigäther nur Essigsäure, andernfalls noch andere Säuren.

Fremdartige, riechende Substanzen, namentlich die durch Zersetzung von Fuselöl entstandenen Aetherarten und dieses selbst, erkennt man an dem Geruch, den ein mit Essigäther getränktes Stück Fliesspapier nach dem Abdunsten des Aethers annimmt. — Auf feste Substanzen, gelöste Salze prüft man durch freiwilliges Verdunsten von etwa 5 ccm Essigäther in einem Uhrgläschen, wo diese als trüber Ueberzug auf dem Glase zurückbleiben. Auch Fett, Maschinenschmiere, macht sich auf diese Weise bemerkbar.

Ist die zur Darstellung des Essigäthers benutzte Schwefelsäure salpetersäurehaltig gewesen, so enthält der Aether salpetrig- und auch wohl salpetersaures Aethyl. Man erkennt dies durch Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Eisenchlorür, die man sich ex tempore durch Auflösen von reinem Eisendraht in heisser Salzsäure herstellt. Eisenchlorürlösung giebt bei Gegenwart jener Aethylverbindungen eine Braunfärbung, die bei erheblicheren Mengen fast schwarz erscheint (s. Amylium nitrosum).

Ein völlig wasser- und alkoholfreies Präparat fordert das Arzneibuch nicht, weil sich ein solches schwierig darstellen lässt. Durchschnittlich enthält der offizinelle Essigäther 98—99 % Aethylacetat. Damit grössere Mengen von Alkohol und Wasser ausgeschlossen seien, verweist sie auf das spez. Gewicht und Durchschütteln mit Wasser. Essigäther, welcher zu leicht ist, kann Alkohol und Aethyläther enthalten. Würde man einem derartigen Präparat Wasser zu-

setzen, so liesse es sich auf das vorgeschriebene spez. Gewicht einstellen, allein dann vermehrte sich beim Schütteln mit Wasser das Volumen des letzteren um mehr als $^1/_{10}$. Diese Prüfungsmethode beruht darauf, dass reiner Essigäther in 16—17 Th. Wasser löslich ist, während 28 Th. Aether 1 Th. Wasser aufnehmen. Mischt man daher 100 Th. absolut reinen Essigäther mit 100 Th. Wasser, so erhält man nach Trennung der beiden Flüssigkeiten etwa 106 Th. ätherhaltiges Wasser. Die Anwesenheit von geringen Mengen Alkohol vermehren die Löslichkeit des Essigäthers erheblich, die Pharm. gestattet daher nur soviel Alkoholbeimischung, dass das Volumen des ätherhaltigen Wassers statt um 0,06 um 0,1 zunimmt.

Die Durchschüttelung des Essigäthers mit Wasser geschieht in einem Probirrohr, welches graduirt ist (Fig. 49). Der untere Raum bis 0 ist von derselben Grösse wie derjenige zwischen 0 und 10. Bis 0 füllt man mit destillirtem Wasser, von 0 bis 10 mit Essigäther. Das Niveau des Wassers in dem Cylinder bildet eine concave Fläche, die sich beim Aufgiessen des Essigäthers zu einer Ebene umgestaltet. Man giesst daher so viel Wasser in den Cylinder, dass der 0-Strich die Concavität des Wasserniveaus etwas unter der Mitte durchschneidet. Hierauf setzt man einige Tropfen Essigäther und dann, wenn nöthig, mit einem Tropfglase noch so viel Wasser hinzu, dass das nun ebene Wasserniveau mit dem 0-Strich in einer Ebene liegt. Nun füllt man Essigäther bis zum 10-Strich hinzu, verschliesst die Oeffnung des Cylinders dicht mit dem Daumen und schüttelt recht kräftig durcheinander. Nach einiger Ruhe hat sich die Scheidung beider Flüssigkeiten vollendet und darf dann die Essigätherschicht nicht weniger als 9 Raumtheile, oder die untere Wasserschicht nicht mehr als 11 Raumtheile einnehmen. Hierauf giebt man 5—10 Tropfen blaue Lackmustinktur in den Probircylinder und bewegt diesen sanft. Ist keine freie Säure gegenwärtig, so färbt sich auch die untere Wasserschicht bläulich, im anderen Falle röthlich. Nach einiger Zeit geht die bläuliche Farbe in eine röthliche über, weil eben der in Wasser gelöste Essigäther Neigung hat, sich zu zersetzen.

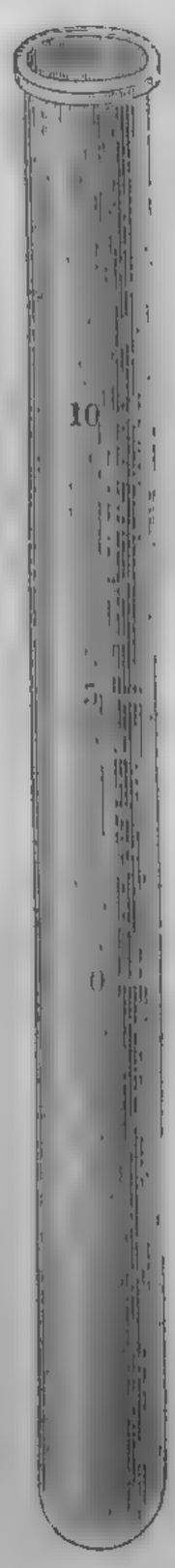


Fig. 49. Aetherprobirrohr.

Enthält Essigäther organische Verunreinigungen wie Maschinenfett, Fuselöl und seine Derivate, ebenso Extraktivstoffe aus den Pfropfen der Versandflaschen u. s. w. herrührend, so entsteht beim Schichten über Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine braune oder gelbe Zone. Zur Ausführung dieser Probe giebt man etwa 5 ccm Essigäther in eine trockne Probirröhre, die jedoch staubfrei sein muss und besser noch vorher mit Schwefelsäure ausgespült war. Darauf lässt man mit Hülfe einer Pipette etwa ein gleiches Volumen Schwefelsäure in den Cylinder so einfliessen, dass die Spitze der Pipette etwa 0,5—1 cm über der Oberfläche des Aethers an die Wandung des Glases gehalten wird. Man stellt darauf die ungemischten Flüssigkeiten bei Seite und beobachtet während einer halben Stunde etwa eintretende Erscheinungen.

Die **Anwendung** des Essigäthers kommt mit der des Aethers überein. Man giebt ihn bei Hysterie, Ohnmacht, Magenkrampf, krampfhaftem Erbrechen, septischen Zuständen zu 10 bis 30 Tropfen. Aeusserlich verwendet man ihn gegen Zahnschmerzen (30 Tropfen in den Mund und auf den hohlen Zahn gegeben), zu nervenstärkenden Einreibungen, bei Ohnmachten etc., und auch als Riechmittel bei hysterischen Zufällen, Ohnmacht, Kopfkrampf etc. Im Handverkauf wird er rein oder mit Weingeist verdünnt abgegeben. Ein für diesen Zweck vorräthig gehaltener *Spiritus acetico-aetherues* oder *Spiritus Aetheris acetici* ist ein Gemisch aus 1 Th. Essigäther und 1 Th. Weingeist (nicht mit 2 oder 3 Th. Weingeist), welches man durch Einlage eines Kaliumtartratkrystalles vor dem Sauerwerden bewahrt. Schon bei einer Verdünnung mit 2 Th. Weingeist ist die Wirkung des Essigäthers sehr abgeschwächt.

Der *Ether acétique alcoolisé, Liquor anodinus vegetabilis* ist ebenfalls ein Gemisch aus gleichen Theilen Essigäther und Weingeist.

Aether bromatus.

Aethylbromid; Bromäthyl; Monobromäthan; Aether hydrobromicus; Aethylbromür; Bromwasserstoffäther; Bromure d'Ethyle; Aethyle bromate.

In ein erkaltetes Gemisch von 12 Theilen Schwefelsäure und 7 Theilen Weingeist von 0,816 spez. Gewichte werden 12 Theile gepulvertes Kaliumbromid nach und nach eingetragen, worauf man die Mischung der Destillation im Sandbade unterwirft.

Das Destillat wird zuerst mit einer Lösung von Kaliumcarbonat (1=20), dann drei- bis viermal mit einem Raumtheile Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade destillirt.

Klare, farblose, flüchtige, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche, bei 38—40° siedende Flüssigkeit von 1,445—1,450 spez. Gewichte.

5 ccm Aethylbromid, mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht gelb färben. — Werden 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Wasser geschüttelt, von dem Wasser 2,5 ccm abgehoben und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben und darf auch nach längerem Stehen nur eine schwache Opalescenz zeigen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Das Aethylbromid wurde 1827 zuerst von Serullas dargestellt, dann von Regnault, Löwig u. a. eingehend untersucht. Etwa um das Jahr 1849 wurde es von Frankreich und Amerika aus, besonders durch Tournville und Nunnely als Anaesthetikum warm empfohlen, doch vermochte es wegen der vielfach beobachteten unangenehmen Nebenwirkungen besonders in Deutschland festen Fuss nicht zu fassen, bis Langgaard 1887 nachwies, dass die beobachteten störenden Nebenwirkungen nur den aus Bromphosphor bereiteten Präparaten zukommen, dass dagegen die aus Kaliumbromid und Aethylschwefelsäure erhaltenen Präparate diese üblen Wirkungen nicht besitzen. Er empfahl die von dem Cod. franç. angegebene Darstellungsvorschrift, welche das Arzneibuch mit geringen Abweichungen aufgenommen hat.

Darstellung. Das Aethylbromid wurde bisher fast ausschliesslich zu organisch-synthetischen Arbeiten verwendet und für diese nach folgendem Verfahren gewonnen:

10 Th. amorpher Phosphor werden in einem geräumigen Kolben mit 60 Th. Weingeist von 95° übergossen und zu diesem Gemisch unter Umschütteln und guter Kühlung allmählich tropfenweise 60 Th. Brom mittels eines Tropftrichters zufliessen gelassen. Nach beendigter Reaktion destillirt man aus dem Wasserbade ab, entsäuert das Destillat zunächst durch Schütteln mit Sodalösung, wäscht es sodann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser, entwässert es durch Chlorcalcium und destillirt es sodann aus dem Wasserbade ab.

Bei dieser Darstellung entsteht durch die Einwirkung des Broms auf den Phosphor zunächst Phosphorpentabromid PBr_5, welches mit dem vorhandenen Aethylalkohol unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylbromid zusammenwirkt

$$\underset{\text{Alkohol}}{5\,[C_2H_5OH]} + \underset{\substack{\text{Phosphor-}\\\text{pentabromid}}}{PBr_5} = \underset{\substack{\text{Phosphor-}\\\text{säure}}}{H_3PO_4} + H_2O + \underset{\text{Aethylbromid.}}{5\,[C_2H_5Br]}$$

Bis 1887 wurden die geringen Mengen Aethylbromid, welche gelegentlich einmal therapeutisch zur Verwendung kamen, in Deutschland wenigstens wohl ausnahmslos den nach diesem Verfahren dargestellten grösseren Vorräthen entnommen. Durch die Mit-

theilungen Langgaard's gewann die ganze Sache ein anderes Aussehen, und Traub wies sehr bald darauf hin, dass die mit Phosphor dargestellten Präparate sehr häufig organische Schwefel- und Arsenverbindungen (aus dem Schwefel- und Arsengehalte des Phosphors gebildet) enthalten, auf deren Vorhandensein die beobachteten unangenehmen Nebenwirkungen wohl zurückzuführen seien.

Seitdem ist von zuständiger Seite die Forderung gestellt worden, das zum medizinischen Gebrauche benutzte Aethylbromid solle lediglich nach der von Langgaard empfohlenen Vorschrift des Cod. franç. dargestellt werden, und das Arzneibuch hat sich diesem Verlangen angeschlossen.

Darstellung nach dem Arzneibuche. Der von dem Arzneibuche gegebenen Vorschrift ist nur wenig hinzuzufügen.

Man bereite sich zunächst eine Mischung von 240 gr Schwefelsäure und 140 gr Weingeist von 0,816 spez. Gewichte, also von 95 Vol.-Proc. Diese Mischung bewerkstelligt man zweckmässig so, dass man die 140 gr Weingeist in einen nicht zu starkwandigen Kolben bringt und nun den grössten Theil der Schwefelsäure auf einmal zu dem Weingeist (nicht umgekehrt!) unter Umschwenken zusetzt. Es findet zwar eine erhebliche Wärmeentwickelung (bis auf etwa 105°) statt, aber dies Mischen ist doch gefahrlos, weil der Weingeist sofort zu Aethylschwefelsäure gebunden wird, welche noch bei 100° nicht flüchtig ist und erst bei 140° sich zersetzt, ein Verdampfen von Alkohol also gar nicht stattfinden kann. Den Rest der Schwefelsäure fügt man nach dem Umschwenken sofort hinzu. Zu beachten ist, dass dieses abgekürzte Verfahren nur für das

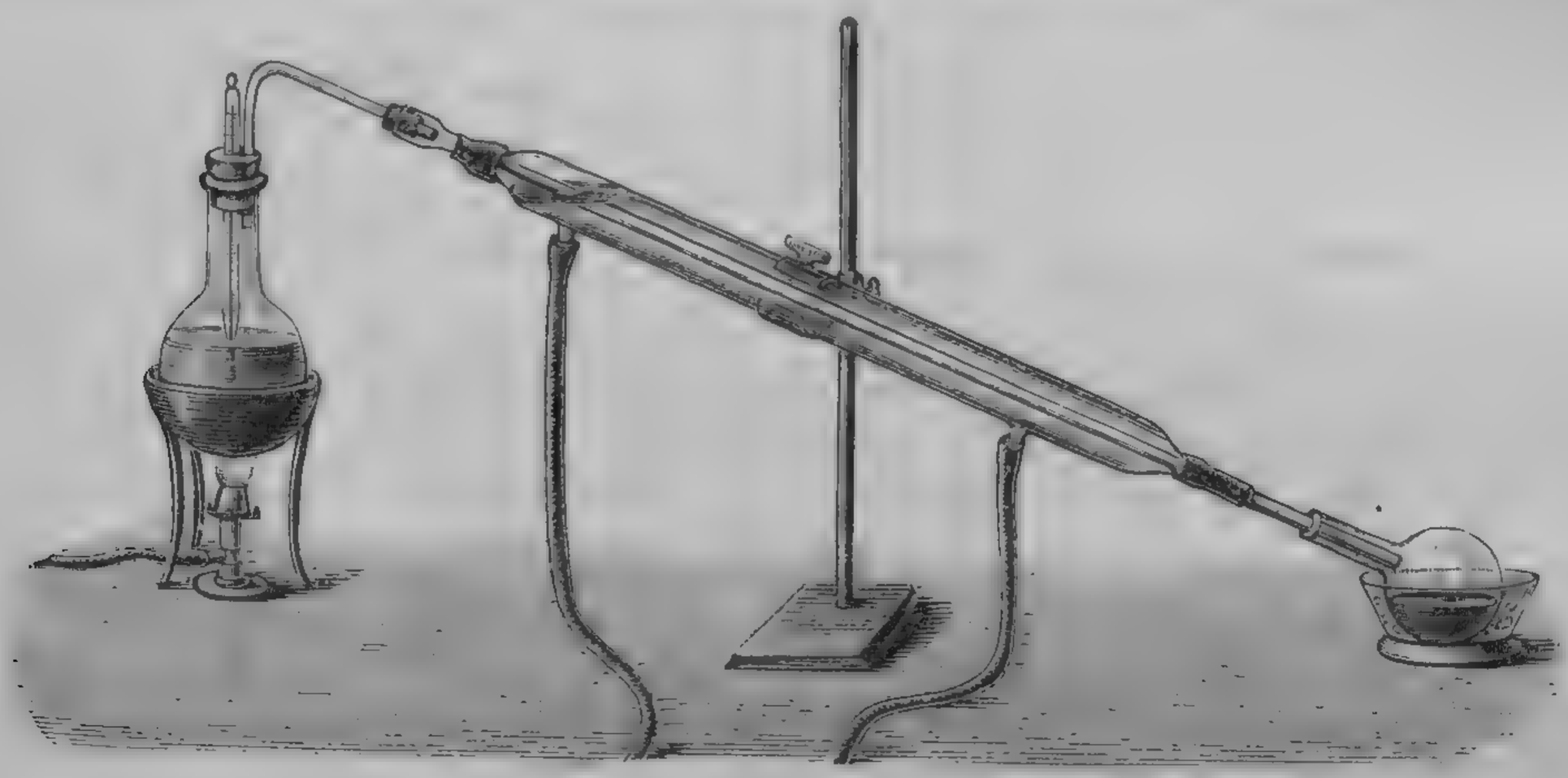


Fig. 50.

Mischen kleinerer Mengen empfohlen werden kann. Grössere Mengen werden in der üblichen Weise, durch allmähliches Zufügen der Schwefelsäure zum Weingeist gemischt. Wenn die Mischung sich auf Lufttemperatur abgekühlt hat, so bringt man sie in einen Rundkolben von etwa 1 Liter Fassungsvermögen und setzt unter Umschütteln nach und nach 240 gr grobgepulvertes Kaliumbromid hinzu, wobei besondere Vorsichtsmassregeln nicht zu beobachten sind. Den Kolben setzt man in ein mit trocknem und gesiebtem Sande gefülltes Sandbad ein, schliesst ihn mit einem Korken, der ein gebogenes Abzugsrohr enthält und verbindet das letztere mit einem Liebig'schen Kühler. Als Vorlage benutzt man ein Kölbchen, welches, um Verlusten durch Verdampfen des sehr flüchtigen Aethylbromids vorzubeugen, in eine mit Eisstücken gefüllte Schale eingebettet wird. Hat man ein genügend langes Thermometer zur Verfügung, so kann man dasselbe in den Kork einsetzen, doch muss das Quecksilbergefäss etwa 2 cm tief in die Flüssigkeit eintauchen. Im anderen Falle kann man auch ein Thermometer in das Sandbad einstellen. Ist der Apparat ordnungsmässig zusammengestellt, so beginnt man das Sandbad anzuheizen. Wenn das innere Thermometer 100° anzeigt, (Th. im Sandbade etwa 130°) beginnen sich einige Gasblasen zu entwickeln, bei etwa 130° (Th. im Sandbade etwa 180°), ist die Destillation unter lebhafter Entwickelung feiner Gasbläschen in vollem Gange. Man leitet den Gang der Destillation so, dass das innere Thermometer keinesfalls über 140° kommt. Allmählich beginnt der Inhalt des Kolbens zu schäumen und gegen das Ende, wenn nur noch wenig Destillat übergeht, zeigt er Neigung zum Uebersteigen. Tritt dieser Zufall ein, so hebe man den Kolben

sofort aus dem Sandbade heraus, die Abkühlung durch die Luft genügt meist, das Uebersteigen zu verhindern. Das Destillat ist in der Regel etwas trübe und schwach gelblich gefärbt. Es enthält ausser Aethylbromid noch Wasser, kleine Mengen von Alkohol (durch Einwirkung von gebildetem Wasser auf die Aethylschwefelsäure entstanden) und Aethyläther (durch Einwirkung von Alkohol auf die Aethylschwefelsäure gebildet), ferner Bromwasserstoffsäure und, wenn die Destillation mangelhaft geleitet wurde, auch noch Schwefeldioxyd. — Man schüttelt das Destillat, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, mit soviel (30—40 ccm) 5proc. Kaliumcarbonatlösung, dass deutlich alkalische Reaktion eintritt, trennt die beiden Flüssigkeitsschichten und schüttelt die aus Aethylbromid bestehende spez. schwerere noch 4mal mit je einem gleichen Raumtheile Wasser aus, um den Ueberschuss an Alkali, das gebildete Kaliumbromid[1]), ferner Alkohol und Aether[2]) nach Möglichkeit zu entfernen.

Das so gewaschene Aethylbromid scheidet man mittels eines Scheidetrichters sorgfältig vom Wasser, bringt es in eine Flasche und trägt in diese einige Stücke geschmolzenen Chlorcalciums ein. Nach eintägigem Stehen über Chlorcalcium, während dessen man bisweilen umschüttelt, giesst man das Aethylbromid in ein entsprechend grosses Fraktionskölbchen ab und rektificirt aus dem Wasserbade. Die ersten, trübe übergehenden Antheile verwirft man und fängt die Hauptfraktion, welche zwischen 38 und 40° übergeht, auf.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung ist folgender: Alkohol und Schwefelsäure vereinigen sich unter Abspaltung von Wasser zu Aethylschwefelsäure $SO_4H \cdot C_2H_5$.

Schwefelsäure — Aethylalkohol — Aethylschwefelsäure.

Die entstandene Aethylschwefelsäure setzt sich mit Kaliumbromid in der Wärme zu Kaliumbisulfat $KHSO_4$ und Aethylbromid um

Aethylschwefelsäure — Kaliumbromid — Kaliumbisulfat — Aethylbromid.

Eigenschaften. Reines Aethylbromid bildet eine farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche, spezifisch schwere Flüssigkeit von süsslichem, chloroformähnlichem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet zwischen 38 und 39° und besitzt bei 15° C. ein spez. Gewicht[3]) von 1,4735 (Scholvien, Thoms).

Durch den Einfluss von Luft und Licht zersetzt es sich sehr leicht unter Bräunung und Bildung von Bromwasserstoffsäure und freiem Brom. — Da nun ein nur geringe Mengen (1 Proc.) Weingeist oder Aether (3 Proc.) enthaltendes Aethylbromid sehr viel haltbarer ist als das chemisch reine Präparat, so hat das Arzneibuch ein Aethylbromid aufgenommen, welches kleine Mengen Alkohol (bez. Aether) enthält. Dies ergiebt sich aus dem für das Präparat festgesetzten Siedepunkte 38—40° und dem spez. Gewichte von 1,445 bis 1,450. Davon abgesehen besitzt das Aethylbromid des Arzneibuches die nämlichen Eigenschaften wie das reine Präparat; es liegen also analoge Verhältnisse wie beim Chloroform vor.

---

[1]) Wenn man zunächst nur einen kleinen Ueberschuss von Kaliumcarbonat zusetzt, so kann man aus der Lauge Kaliumbromid wiedergewinnen und dies bei einer späteren Darstellung von Aether bromatus wieder benutzen.

[2]) Um das Aethylbromid von beigemengtem Aethyläther völlig zu befreien, wird dasselbe mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von 60° Bé. geschüttelt, wobei der Aethyläther von der Schwefelsäure gelöst wird. Nach dem Abheben des Aethylbromids, das nun zu entsäuern und zu waschen etc. ist, kann man durch Behandeln der ätherhaltigen Schwefelsäure mit Eis den Aethyläther wiedergewinnen. (J. D. Riedel, D.R.P. 52982.)

[3]) Hiernach sind die früheren irrthümlichen Angaben über das spez. Gewicht des Aethylbromids zu verbessern.

In Wasser ist Aethylbromid so gut wie unlöslich, dagegen ist es löslich bez. mischbar mit Weingeist, Aether, Chloroform, mit fetten und mit ätherischen Oelen. Unter dem Einflusse von Luft und Licht neigt das Präparat des Arzneibuches weniger zur Zersetzung wie das reine Präparat, bei Lichtabschluss ist es sogar ziemlich gut haltbar. Aethylbromid ist zwar leicht flüchtig, aber nicht auch leicht entzündlich; die Dämpfe des Aethylbromids verbrennen mit grünlicher Flamme. Wie sich mittels eines feuchten blauen Lackmuspapieres und durch Auffangen der Verbrennungsprodukte leicht nachweisen lässt, bildet sich dabei der Hauptsache nach Bromwasserstoffsäure. Es ist daher zu erwarten, dass bei brennenden Flammen ausgeführte Narkosen zu den gleichen Unzuträglichkeiten führen würden, wie man sie beim Chloroform beobachtet hat.

Von ätzenden Alkalien wird Aethylbromid unter Rückbildung von Aethylalkohol und Alkalibromiden zersetzt z. B.:

$$\underset{\text{Aethylbromid}}{C_2H_5Br} + KOH = \underset{\text{Kaliumbromid}}{KBr} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf die Feststellung des Siedepunktes und des spez. Gewichtes, ferner auf die Abwesenheit von Bromwasserstoffsäure und Substanzen, welche conc. Schwefelsäure färben.

Die Bestimmung des Siedepunktes und des spez. Gewichtes ist in diesem Falle ein sehr wichtiger Punkt, weil richtiger Siedepunkt und richtiges spez. Gewicht zunächst die Gewähr bieten, dass man es wirklich mit Aethylbromid zu thun hat (Aethylenbromid C_2H_4Br siedet bei 129° und hat ein spez. Gewicht von 2,179 bei 20° C.), während andererseits ein höherer Gehalt von Weingeist und Aether den Siedepunkt sowohl wie das spez. Gewicht sehr merklich beeinflussen.

Besonderer Beachtung bedarf ferner der Geruch des Präparates. Derselbe muss angenehm chloroformartig, nicht unangenehm oder stechend sein. Präparate, welche diesen für den Kenner sofort bemerkbaren Geruch zeigen, sind höchstwahrscheinlich mit Hülfe von Bromphosphor dargestellt und können unter Umständen sehr giftig wirken. — Werden 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm conc. Schwefelsäure geschüttelt, so darf letztere binnen einer Stunde nicht gelb gefärbt werden. Diese Prüfung führt man am besten in einem schlanken Glasstopfengefässe von weissem Glase aus, welches man vorher mit conc. Schwefelsäure ausgespült hatte; die Mischung ist während der angegebenen Zeit (1 Stunde) bisweilen umzuschütteln. Die benutzte Schwefelsäure muss selbst farblos sein, die Beobachtung ist über einem Bogen weissen Papieres zu machen. Das Arzneibuch sagt nun, die Schwefelsäure dürfe nicht gelb gefärbt werden. Das ist so zu verstehen, dass überhaupt keine Färbung erfolgen darf. Reines Aethylbromid ist gegen conc. Schwefelsäure indifferent (parum affinis), eine Gelbfärbung könnte durch organische Schwefelverbindungen erfolgen (Traub), welche aus amorphem Phosphor stammen. Bei Anwesenheit von Aethylen- oder Amylverbindungen (von denen die letzteren aus fuselhaltigem Weingeist herstammen, die ersteren aber bei der Darstellung des Präparates sich bilden können oder versehentlich in dasselbe gelangt sein können) würde eine mehr oder weniger intensive (gelbliche oder bräunliche) Färbung entstehen.

Schüttelt man 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Wasser und versetzt hierauf 2,5 ccm der abgehobenen wässrigen Schicht mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben und auch nach längerem Stehen nur eine schwache Opalescenz zeigen. Wie leicht ersichtlich, richtet sich diese Reaktion gegen einen Gehalt an Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalien. Sie beruht darauf, dass Aethylbromid in Wasser so gut wie unlöslich ist, und dass auch das Brom in organischen Verbindungen im Allgemeinen durch Silbernitrat nicht so ohne Weiteres[1]) nachgewiesen werden kann. Ob

[1]) Uebrigens wird aus Aethylbromid durch Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung alles Brom als gelbliches Silberbromid, AgBr, quantitativ abgeschieden.

nun, falls die angegebene Reaktion eintritt, Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalien als Verunreinigung vorliegen, wird sich leicht durch Verdunstung des Präparates feststellen lassen, bei welchem die letzteren im Rückstand bleiben würden. Ueberhaupt würde es nichts geschadet haben, wenn das Arzneibuch die als selbstverständlich angenommene völlige Flüchtigkeit des Aethylbromides besonders betont hätte. Freie Bromwasserstoffsäure würde sich natürlich auch durch saure Reaktion des Aethylbromids oder des mit diesem geschüttelten Wassers nachweisen lassen. Welchen Vortheil die Beobachtung der silbernitrathaltigen Flüssigkeit nach 5 Minuten noch haben soll, ist nicht recht ersichtlich. Ist überhaupt die vorhandene Bromwasserstoffsäure (oder die Bromide) durch Silbernitrat nachweisbar, so tritt die Opalescenz auch nach wenigen Augenblicken ein. Eine später eintretende Opalescenz kann sehr leicht durch Zersetzung des in der Flüssigkeit in Gasform enthaltenen Aethylbromides selber bedingt werden, denn auch wässrige Silbernitratlösung setzt sich allmählich mit Aethylbromid um. Man benutze nur eine conc. Silbernitratlösung und man wird erstaunt sein, wie locker das Brom gebunden ist! Also beschränke man die Beobachtung auf eine nach wenigen Augenblicken eintretende Opalescenz.

Da es nicht unmöglich ist, dass sich einmal in einem käuflichen Präparate Chloroform findet, so prüfe man auf dieses unbedingt: 1 ccm Aethylbromid darf beim Erhitzen mit 3—4 Tropfen Anilin und 2 ccm Natronlauge nicht den widerlichen Isonitrilgeruch verbreiten.

Zersetzte Präparate (z. B. gebräunte oder stark sauer reagirende) sind in der vom Arzneibuch angegebenen Weise: Schütteln mit Kaliumcarbonat, Waschen mit Wasser, Trocknen durch Chlorcalcium und Rektificiren leicht zu reinigen. Uebrigens wird es sehr schwer sein, ein stets neutrales Aethylbromid auf Lager zu halten.

Aufbewahrung. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit werde Aethylbromid vor Licht geschützt in nicht zu grossen (gelben) Gefässen aufbewahrt. Da Korkstopfen leicht Extraktivstoffe abgeben, in welchem Falle die Schwefelsäureprobe nicht gehalten werden würde, so empfiehlt sich die Benutzung von Glasstopfen. Die Gefässe sind an einen kühlen Ort zu stellen und mit Leder überbunden zu halten, damit nicht gelegentlich einmal der Stöpsel herausgeschleudert wird und der ganze Vorrath allmählich verdunstet. Zur Abgabe an die Patienten benutze man gleichfalls gelbe Gläser. Zu bedauern ist, dass man sich nicht dazu entschlossen hat, das Aethylbromid vorsichtig aufbewahren zu lassen.

Wirkung und Anwendung. Aethylbromid ist ein Narkoticum. Es bewirkt in Dampfform eingeathmet Anästhesie wie Aether. Puls und Respiration werden anfangs beschleunigt, dann verlangsamt; der Blutdruck wird herabgesetzt. Die Anästhesie tritt schneller wie bei Chloroform ein (schon nach $^1/_2$ bis 1 Minute), geht aber rasch vorüber, so dass etwa von Minute zu Minute neue Zufuhren von Bromäthyl nothwendig sind. Längere Zeit als 10—15 Minuten lässt sich die Narkose nicht gut erhalten. Das Bewusstsein ist während der Narkose nicht aufgehoben, doch werden Schmerzeindrücke nicht empfunden. Die Muskelspannung bleibt während der Narkose erhalten. Man benutzt daher das Bromäthyl als Inhalationsanaestheticum bei kleineren, nicht über 10—15 Minuten dauernden Operationen, bei denen Complicationen ausgeschlossen sind: bei Incisionen, Entfernung von Fremdkörpern, Zahnextraktionen. Dagegen sind ausgeschlossen alle länger als 10 bis 15 Minuten dauernden Operationen, solche, bei denen Stillung grösserer Blutungen zu erwarten ist und bei denen eine Entspannung der Muskulatur indicirt ist, wie z. B. bei Einrichtung von Luxationen. Von Vortheil soll es sich auch bei normalen und unnormalen Geburten erwiesen haben. Die zur Anästhesie nöthige Dosis beträgt zwischen 5 und 30 gr. Hysterische und Epileptische lässt man 4—6 gr, auf eine Compresse geträufelt, einathmen. Innerlich wird es zu 5—10 Tropfen auf Zucker, oder mit Spiritus verdünnt, oder in Gelatinekapseln gegeben.

Der Arzt hüte sich, das Aethylbromid mit dem giftigen Aethylenbromid zu verwechseln, der Apotheker hüte sich, letzteres Präparat auf ein mangelhaft verschriebenes Recept hin abzugeben.

Agaricinum.

Agaricin, Agaricinsäure, Agaricussäure.

Weisses Pulver von schwachem Geruche und Geschmacke, gegen 140° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzend, bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe ausstossend und unter Verbreitung des Caramelgeruches verkohlend, in der Glühhitze ohne Rückstand verbrennend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser; in heissem Wasser quillt es auf und löst sich beim Sieden zu einer stark schäumenden, nicht völlig klaren Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet und beim Erkalten sich stark trübt. — Agaricin löst sich in 130 Theilen kaltem und 10 Theilen heissem Weingeiste, noch leichter in heisser Essigsäure, nur wenig in Aether, kaum in Chloroform. Kalilauge nimmt es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,1 g.

Unter dem Namen „Agaricin“ wird ein bestimmter Bestandtheil des Lärchenschwammes, des Fruchtkörpers von Polyporus officinalis Fries, seu Agaricus albus, seu Boletus laricis verstanden.

Der Lärchenschwamm ist wiederholt der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass die älteren derselben zu wirklich abschliessenden Resultaten geführt hätten. Bisher wurden namentlich drei Substanzen als in ihm vorhanden angesehen: die Agaricinsäure von Fleury, das Agaricin von Schoenbrodt und ein indifferenter Körper, das Agaricoresin. E. Jahns stellte später (1883) fest, dass die Agaricinsäure Fleury's und das Agaricin Schoenbrodt's identische Substanzen seien, und isolirte noch einige andere Körper in reinem Zustande. Neuerdings hat J. Schmieder sich mit diesem Gegenstande eingehender befasst und giebt hierüber folgendes an:

Durch Petroleumäther werden dem Lärchenschwamme entzogen: geringe Mengen eines Weichharzes von der Formel $C_{15}H_{20}O_4$, 4—6 % einer fettartigen Substanz, welche Agaricol $C_{10}H_{16}O$ (Schmelzp. 223°), Phytosterin, feste Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{46}$ und $C_{29}H_{54}$, Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$, einen flüssigen aromatischen Alkohol $C_9H_{18}O$, eine Fettsäure $C_{14}H_{24}O_2$ und Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ enthält. Wird der hierbei verbleibende Rückstand alsdann mit Alkohol extrahirt, so nimmt der letztere vier als α-, β-, γ-, δ- bezeichnete Harze auf; in dem β-Harz ist die als Agaricin bekannte Substanz enthalten.

Darstellung. Wird der gepulverte Lärchenschwamm mit Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt, so gehen eine Anzahl (4) von Harzen in Lösung. Concentrirt man die alkoholischen Auszüge, so scheiden sich beim Erkalten weisse Harze aus, während rothe Harze in Lösung bleiben Die weisse Harzmasse enthält das Agaricin, welches durch Behandeln derselben mit 60 %igem, warmem Alkohol in ziemlich reinem Zustande ausgezogen werden kann. Um es vollkommen zu reinigen, wird es durch Erwärmen in heissem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt. Das α-Harz bildet nun ein in Alkohol lösliches Kalisalz, das γ-Harz bildet gar kein Salz, das Kalisalz des β-Harzes dagegen ist in absolutem Alkohol vollkommen unlöslich. — Man filtrirt also nach einiger Zeit ab, wobei das α-Harz in das Filtrat geht, löst den Rückstand in Wasser und filtrirt wiederum, wobei das γ-Harz zurückbleibt, und versetzt das Filtrat mit Chlorbaryum. Es bildet sich nun das unlösliche Baryumsalz (der Agaricussäure), welches mit 30procentigem Alkohol erhitzt und in siedendheisser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das Filtrat scheidet noch heiss die gutkrystallisirte Verbindung aus, welche durch Umkrystallisiren aus 30procentigem Alkohol ganz rein erhalten wird.

Eigenschaften. In reinem Zustande bildet das Agaricin ein rein weisses, seidenglänzendes Krystallmehl von schwachem Geruch und Geschmack, welches sich unter dem Mikroskop aus vierseitigen Blättchen bestehend zu erkennen giebt. Aus heissem Chloroform krystallisirt es in mit blossen Augen erkennbaren Prismen. Es schmilzt bei etwa 140° zu einer gelblichen Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen stösst es weissliche, sauer reagirende Dämpfe aus und verkohlt unter Verbreitung eines Geruches nach angebranntem Fett [1]). In der Glühhitze verbrennt es ohne Rückstand mit leuchtender Flamme. In Wasser ist es nur wenig löslich, doch ertheilt es dem Wasser deutlich saure Reaktion. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich langsam unter Aufquellen zu einer schleimigen, stark schäumenden Flüssigkeit, aus welcher es sich beim Erkalten wieder krystallisirt abscheidet. Es löst sich in etwa 130 Th. kaltem, 10 Th. heissem Weingeist, noch leichter in heisser Essigsäure, wenig in Aether, kaum in Chloroform. Aetzende Alkalien (Kali- oder Natronlauge) nehmen es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist gegenwärtig mit hinreichender Sicherheit zu $C_{16}H_{30}O_5 . H_2O$ festgestellt. Durch Trocknen bei 80° C., auch schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure wird das 1 Mol. Krystallwasser abgespalten. Bei höherer Temperatur als 80° C. wird ausserdem noch intramolekular Wasser abgegeben, wobei das Agaricin in das Anhydrid $C_{16}H_{28}O_4$ übergeht.

In chemischer Beziehung ist das Agaricin eine Säure, weshalb ihm zweckmässiger der Name Agaricussäure beigelegt werden sollte. Dieselbe besitzt zwei Carboxylgruppen, ist also eine zweibasische Säure. Ihre Constitution wird durch nachstehende Formel ausgedrückt

$$C_{14}H_{27}(OH)<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}+H_2O.$$

Durch Oxydation des Agaricins mit rauchender Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure, Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure.

Von den Salzen ist das Kaliumsalz das wichtigste, welches durch vollkommene Unlöslichkeit in absolutem Alkohol charakterisirt ist. Im Uebrigen sind die Alkalisalze der Agaricinsäure ziemlich leicht löslich in Wasser, während die von den Oxyden der schweren Metalle sich ableitenden Salze meist unlöslich sind.

Prüfung. Das Agaricin des Arzneibuches besteht zwar zum grössten Theile aus Agaricussäure, ist aber doch nicht absolut reine Agaricussäure, was sich daraus ergiebt, dass das Arzneibuch dieses Präparat als weisses Pulver und nicht als Krystalle beschrieben hat. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 140°, doch ist es nöthig, die Substanz vor der Bestimmung gut zu trocknen.

Da besonders charakteristische Reaktionen fehlen, so ist die Identität und die Reinheit aus dem physikalischen Verhalten zu erschliessen. Insbesondere wichtig ist in dieser Hinsicht der Umstand, dass das Agaricin zwar in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, dagegen in heissem Wasser aufquillt und sich in kochendem Wasser zu einer stark schäumenden, nahezu klaren Flüssigkeit löst [2]). Andrerseits ist es nicht minder wichtig, dass Agaricin nur wenig in Aether und kaum in Chloroform löslich ist und so gut wie unlöslich in alkoholischer Kalilauge ist.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Agaricin von Harzen, mit denen es etwa verwechselt oder vermischt werden könnte. Feuerbeständige un-

---

[1]) Das Arzneibuch giebt an, beim Erhitzen entwickle sich der Geruch nach Caramel. Das ist ein Irrthum. Verschiedene absolut sichere Präparate liessen Caramelgeruch nicht erkennen.

[2]) Wirklich reine Päparate z. B. ein solches aus der Sammlung von Herrn Geheimrath Prof. Poleck und ein von Gehe & Co. bezogenes lösen sich vollkommen blank in Wasser.

organische Verunreinigungen würden beim Verbrennen im Rückstande hinterbleiben; doch dürfte ein sehr geringer Glührückstand wohl allen Präparaten eigen sein.

Aufbewahrung. Das Agaricin ist vorsichtig aufzubewahren; gegen den Einfluss des Lichtes ist es nicht empfindlich.

Wirkung und **Anwendung.** Das Agaricin ist der Träger der schweissbeschränkenden Wirkung des Lärchenschwammes, ohne — falls es frei von anderen Harzen ist — dessen purgirende Eigenschaften zu besitzen. Man giebt es in Dosen von 0,005—0,01 g am besten in Pillen mit Plv. Doweri namentlich gegen die profusen Schweisse der Phthisiker, auch gegen die durch gewisse Medikamente, z. B. Antipyrin, erzeugten Schweisse. Die Wirkung tritt erst nach 5—6 Stunden in vollem Maasse ein. Subcutane Injektionen sind schmerzhaft. Höchste Einzelgabe 0,1 gr.

Nicht zu verwechseln mit dem Agaricin ist das Agarythrin, ein 1881 von Phipson aus dem *Agaricus ruber* dargestelltes Alkaloid, welches intensiv giftig wirkt.

Albumen Ovi siccum.

Trockenes Hühnereiweiss; Eiweiss; Eieralbumin.

Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen oder ein gelbliches Pulver, geruch- und geschmacklos, mit Wasser eine trübe, neutrale Lösung gebend, in Weingeist und Aether nicht löslich.

Aus 5 ccm der wässerigen Lösung (1=1000), welche mit 10 Tropfen Salpetersäure versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichlich Flocken von geronnenem Eiweiss ab.

Werden 10 ccm der wässerigen Lösung (1=100) mit 5 ccm Carbolsäurelösung gemischt und darauf 5 Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so muss die Mischung nach dem Durchschütteln ein klares Filtrat geben. Werden 5 ccm dieses Filtrates vorsichtig mit 5 ccm Weingeist überschichtet, so darf letzterer an der Berührungsfläche nicht milchig trübe werden. 5 ccm des klaren Filtrates dürfen, mit 1 ccm Jodlösung versetzt, nur rein gelb, nicht aber roth gefärbt werden.

Theoretisches. Mit dem Namen Eiweisskörper oder -stoffe, Albuminate, Proteïnsubstanzen bezeichnet man eine grosse Gruppe von Substanzen, welche im Pflanzen- und Thierkörper weit verbreitet sind und aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehen. Ihre empirische wie auch die nähere Zusammensetzung ist zur Zeit noch unbekannt, weil sich der Untersuchung der Eiweissstoffe die Schwierigkeiten in den Weg stellen, dass diese Substanzen mit verschwindenden Ausnahmen nicht krystallisiren, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zudem durch die meisten Operationen Umwandlungen erleiden, so dass man niemals sicher ist, noch die ursprüngliche bez. unveränderte Substanz unter den Händen zu haben. Endlich haften ihnen auch stets schwer zu beseitigende Beimengungen an (z. B. Salze), welche gleichfalls einen nicht unwesentlichen Einfluss auf ihre Eigenschaften ausüben.

Die Gewebe des thierischen Organismus bestehen zum grössten Theile aus Eiweissstoffen, welche theils in festem Zustande (z. B. die Muskeln), zum Theil in flüssiger Form auftreten, so dass man die Gewebe des Thierkörpers ansehen kann als bestehend aus geformtem, festem Eiweiss, welches mit flüssigem Eiweiss (den Gewebssäften) durchtränkt ist. Die Säfte bez. Flüssigkeiten des thierischen Organismus enthalten fast durchweg Eiweiss. Frei von Eiweiss sind bisher im normalen Zustande nur befunden worden: Harn, Galle, Schweiss, und Thränenflüssigkeit.

Auch in jeder pflanzlichen Zelle besteht der Protoplasmaleib aus Eiweiss und der ganze Assimilationsvorgang ist an Eiweiss gebunden, daher sind bei den Pflanzen auch am eiweissreichsten die das Wachsthum und die Assimilation besorgenden lebenskräftigen Zellen, ferner viele Samen.

Die Fähigkeit, Eiweiss aus einfachen Stoffen zu bilden, kommt nur den Pflanzen, nicht auch den Thieren zu. Unter den letzteren entnehmen die Pflanzenfresser ihren Eiweissbedarf direkt dem Pflanzenreiche, die Fleischfresser nehmen das gleiche Eiweiss indirekt, auf dem Umwege durch das Thierreich, auf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Eiweissstoffe ist von verschiedenen Forschern verschieden gefunden worden und zwar:

Kohlenstoff . . .	50—55 Proc.	Schwefel . .	0,4— 5,0 Proc.
Wasserstoff . . .	6,8—7,3 „	Sauerstoff . .	22,8—24,1 „
Stickstoff	15,2—18,2 „		

Schon daraus ergiebt sich, dass die einzelnen Eiweissstoffe nicht gleich zusammengesetzt, insbesondere nicht isomer sind; aus diesem Grunde hat auch die Aufstellung einer allgemeinen Eiweissformel keine Berechtigung. Soviel aber ist sicher, dass das Eiweissmolekül sehr gross ist, d. h. aus vielen Atomen besteht. Hat doch ein geistreicher Forscher die Hypothese ausgesprochen, das ganze Rückenmark sei vielleicht ein einziges grosses Eiweissmolekül, durch dessen Beschädigung die Lebensfunktionen in ernster Weise bedroht werden. Auch die nachstehend aufgeführten, bestbegründeten Eiweissformeln dürften der Wahrheit nur relativ nahe kommen: $C_{216} H_{338} N_{54} S_3 O_{68}$ (Liebig), $C_{72} H_{112} N_{18} SO_{22}$ (Lieberkühn), $C_{180} H_{278} N_{44} S_2 O_{60}$ (Mulder).

Eine Anzahl von Eiweisskörpern ist in Wasser löslich, eine andere unlöslich, doch sind die meisten stark quellbar, weshalb Eiweisslösungen von Manchen nur als hohe Quellungsstadien des Eiweisses angesehen werden. Unter 40° C. oder im luftverdünnten Raume lassen sich Eiweisslösungen meist ohne Veränderung eintrocknen. Der vorher gelöst gewesene Körper bildet dann meist eine gelbliche, hornähnliche Masse. Einzelne Eiweissstoffe lassen sich sogar, ohne Veränderung zu erleiden, bis zum Sieden ihrer wässerigen Lösung erhitzen, andere dagegen werden schon bei 50° unlöslich und scheiden sich als Gerinnsel oder als elastische Massen ab. Ob beim Koaguliren nur eine Aenderung des Zustandes, oder eine Aenderung der Zusammensetzung stattfindet, ist noch nicht entschieden. In wasserfreiem Zustande können die meisten Eiweisskörper, ohne Aenderung zu erleiden, auf 100° erhitzt werden. Die natürlich vorkommende Eiweisslösung, ebenso die aus trocknem Eiweiss künstlich bereitete wässrige Auflösung diffundiren beide nicht; dagegen diffundirt das Umwandlungsprodukt des Eiweisses das „Pepton“.

Die Peptone besitzen fast die nämliche procentische Zusammensetzung der Eiweisskörper, daher vermuthet man, dass sie aus diesen lediglich durch Wasseraufnahme entstehen. Eiweiss wird in Pepton verwandelt: 1) durch Pepsin in saurer Lösung, 2) durch Trypsin in schwach alkalischer Lösung, 3) durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, 4) durch anhaltendes Kochen mit stark verdünnten Säuren oder Alkalien.

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure oder 50proc. Schwefelsäure werden alle Eiweisskörper gelöst und geben als Spaltungsprodukte neben noch nicht näher erforschten Substanzen: Ammoniak und eine Reihe von Amidosäuren und amidartigen Körpern z. B. Leucin = Amidocapronsäure $C_6 H_{13} NO_2$; Tyrosin = Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure $C_9 H_{11} NO_3$, Asparaginsäure = Amidobernsteinsäure $C_4 H_7 NO_4$, Glutaminsäure = $C_5 H_9 NO_4$, Phenyl-α-amidopropionsäure = $C_9 H_{11} NO_2$. Conc. Salpetersäure führt die Eiweisskörper in gelbe Xanthoproteïnsäure (s. S. 115) über, durch Kaliumpermanganat entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Oxyprotsulfonsäure (Maly). Neben den vorstehend aufgeführten Verbindungen entstehen bei der Zersetzung von Eiweissstoffen noch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (und die Aldehyde dieser Säuren), ferner Benzoësäure und Benzaldehyd.

Mit verdünnten wässrigen Alkalien in der Kälte gemischt entstehen die sogen. Alkalialbuminate. Durch Einwirkung conc. Alkalien werden die Eiweissstoffe schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelalkalien (Alkalisulfiden) und Ammoniak zersetzt, daher bilden Eiweissstoffe in einer Mischung von Bleiacetat und viel Natron- oder Kalilauge beim Erhitzen dunkles Schwefelblei.

Beim Schmelzen der Eiweissstoffe mit Kali- oder Natronhydrat entsteht Wasserstoff, zugleich ein widerwärtiger Geruch nach Jndol, $C_8 H_7 N$, und Skatol, $C_9 H_9 N$, ausserdem werden neben anderen Produkten Leucin und Tyrosin gebildet.

Beim Erhitzen der Eiweisskörper für sich tritt bei 130° Zersetzung ein: sie färben sich zunächst gelb, dann braun, dann schwarz, blähen sich stark auf.

Es entweicht Wasser, Ammoniak, Schwefelammonium, Kohlensäure; bei stärkerem Erhitzen entstehen Kohlenwasserstoffe, organische Basen und im Rückstand verbleibt eine schwerverbrennliche Kohle (Blut- oder Knochenkohle). An der Luft erhitzt, verbrennen sie unter Verbreitung eines Geruches nach versengten Vogelfedern und Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle.

Die wässrige Lösung der Eiweisskörper dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links (l⁰), doch ist das spez. Drehungsvermögen für die verschiedenen Eiweissarten ein verschiedenes.

Reaktionen: Alle gelösten Eiweisskörper werden gefällt durch:

Bleiacetat, neutral,
„ basisch,
Mercuronitrat,
Mercurichlorid[1]),
Trichloressigsäure,
Chloralhydrat,
Conc. Mineralsäuren
(besonders HNO_3 und HPO_3).
Silbernitrat,
Kupfersulfat,
Ferrichlorid,
Pikrinsäure,
Carbolsäure,
Ferrocyanwasserstoffsäure[2]),
Ferricyanwasserstoffsäure[2]),

Für das Eintreten einer Fällung ist auch wichtig die Gegenwart oder Abwesenheit von Salzen. So z. B. fällen Essigsäure und Ortho-Phosphorsäure allein die Eiweissstoffe in der Kälte nicht, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz conc. Lösungen von Kochsalz oder Natriumsulfat. — Viele Eiweissstoffe werden überhaupt schon durch conc. Salzlösungen allein ausgefällt. So fällt eine conc. Ammoniumsulfatlösung alle Eiweissstoffe mit Ausnahme der Peptone.

Durch Verbrennen der Eiweissstoffe mit Natronkalk wird aller Stickstoff als Ammoniak in Freiheit gesetzt; in der nämlichen Form wird der Stickstoff der Eiweisskörper auch bei der Bestimmung nach Kjeldahl quantitativ abgespalten.

Von anderen Reaktionen der Eiweissstoffe seien noch folgende erwähnt:

1. Mit wenig Kupfersulfat und überschüssiger Natronlauge entsteht blauviolette Lösung, die durch Erhitzen röther wird. (Biuretreaktion.)
2. Jodlösung färbt alle Eiweissstoffe je nach der Concentration gelb bis braun.
3. Millon's Reagens (s. S. 60) giebt beim Erwärmen auf 60⁰ rosenrothe Färbung. (Wird auch von Carbolsäure und anderen Substanzen hervorgebracht.)
4. Fröhde's Reagens (Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure) färbt sich durch Eiweissstoffe schön dunkelblau (in Folge Reduktion, die aber auch durch andere reducirende Agentien bewirkt wird, z. B. Morphin).
5. Mit wenig Zucker und viel conc. Schwefelsäure gemischt, entsteht intensiv rothe Färbung, die aber auch von gallensauren Salzen hervorgebracht wird.

Eintheilung der Eiweissstoffe. Nach der älteren Eintheilung unterschied man a) Albumine, koaguliren beim Erhitzen ihrer Lösung. b) Caseine, koaguliren nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Säuren und Fermente. c) Fibrine, nur innerhalb des Organismus in löslicher Form bekannt.

Gegenwärtig klassificirt man die Eiweissstoffe zunächst in thierische und pflanzliche, von denen übrigens die letzteren wenig gut durchforscht sind. Als Unterabtheilungen haben die von Hoppe-Seyler aufgestellten wohl zur Zeit ziemlich allgemeine Gültigkeit erlangt. Der letztere unterscheidet

1. Albumine. Sie sind in Wasser leicht löslich und werden nicht gefällt: durch sehr verdünnte Säuren, durch kohlensaure, Alkalien, conc. Salzlösungen. Dagegen werden sie gefällt: durch Erhitzen auf 70—75° C., durch starke Mineralsäuren, durch Salze der schweren Metalle und durch die oben angegebenen allgemeinen Fällungsmittel. Concentrirte Mineralsäuren im Ueberschuss wandeln sie in Acidalbumine, Aetzalkalien, in Alkalialbuminate um. Solche Albumine finden sich als:

   a) Serumalbumin im Blutserum, Lymphe, Chylus, Milch, serösen Transsudaten etc. Wird durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether nicht

---

[1]) Der Niederschlag ist in Kochsalz löslich.
[2]) Bei Gegenwart von Essigsäure.

koagulirt, aber durch mit Salzen (Na Cl, Na_2SO_4) gesättigte verdünnte Säuren (als Acidalbumin) gefällt.

b) Eieralbumin (das Albumin des Arzneibuches) wird in der wässrigen Lösung durch Aether langsam koagulirt. Durch conc. Salzsäure wird es gefällt. Die schwachsalzsaure Lösung wird durch viel Wasser gefällt, der Niederschlag löst sich nur schwer in Wasser.

c) Muskelalbumin, der hauptsächlichste Eiweissstoff der Muskeln, gerinnt schon bei 46—47°, ist weniger gut gekannt und gehört vielleicht zu den Globulinen.

2. Globuline[1]). Sie sind in Wasser nicht, aber in neutralen (5—10 proc.) Salzlösungen (Na Cl, $MgSO_4$, nicht aber Na_2CO_3) löslich und gerinnen beim Erhitzen auf 75°. Die Lösungen in Neutralsalzen werden durch Zusatz von viel Wasser gefällt, desgleichen durch Sättigen mit Magnesiumsulfat.

a) Vitellin, das Eiweiss des Eidotters; wird durch Kochsalz nicht gefällt. Die möglichst concentrirte Lösung in 10proc. Kochsalzlösung gerinnt bei 70—75°.

b) Myosin, der Eiweissstoff der Muskeln, leicht löslich in Kochsalz- oder in Salmiaklösung, wird aber beim Sättigen mit diesen Salzen ausgefällt.

c) Serumglobulin, Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz, das Globulin des Blutserums, ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Salzlösungen leicht löslich. Durch Sättigen mit Magnesiumsulfat, sowie durch wiederholtes Sättigen mit Kochsalz wird es abgeschieden.

d) Fibrinogen, derjenige Eiweissbestandtheil des Blutes, welcher das Gerinnen desselben veranlasst. Giebt mit Serumglobulin und Fibrinferment Ausscheidung von Fibrin. Wird durch Sättigen seiner Lösung mit Kochsalz ausgefällt.

3. Fibrine sind im Organismus nicht präformirt enthalten, sondern entstehen erst bei der Gerinnung von Blut, Lymphe, Chylus etc. als elastische zähe Massen, unlöslich in Wasser, in feuchtem und noch frischem Zustande in Salzlösungen (Na Cl, KNO_3), noch stärker in verdünnten Säuren aufquellend, in natürlichem oder künstlichem Magensafte leicht löslich. Bei 75° unter Schrumpfung koagulirend und dann im Magensafte schwer löslich.

IV. Acidalbumine entstehen durch Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf Albumine oder Globuline, ebenso bei der Auflösung irgend eines Eiweissstoffes in starker Mineralsäure, als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf gelöste oder koagulirte Eiweissstoffe, endlich bei der Behandlung der Albumine oder Globuline mit gewissen Metallsalzen ($FeCl_3$, $HgCl_2$). Sie sind unlöslich in Wasser und in neutralen Salzlösungen, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure und in Sodalösung und werden aus diesen Lösungen durch vorsichtiges Neutralisiren, ebenso aus der sauren Lösung durch Sättigen mit Kochsalz ausgeschieden. Durch Aetzalkalien werden sie in Albuminate übergeführt. Jedem genuinen Eiweisskörper entspricht wahrscheinlich ein besonderes Acidalbumin.

Syntonin, aus todtenstarrem Muskelfleisch erhalten, ist das Acidalbumin des Myosins.

V. Albuminate entstehen beim Behandeln von Eiweissstoffen mit ätzenden Alkalien. Sie sind in verdünnten Säuren löslich und werden aus diesen Lösungen durch starke Säuren, ebenso durch Neutralsalze gefällt. In Wasser sind sie nicht ganz unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich löslich.

Milch-Caseïn ist das in der Kuhmilch enthaltene Albuminat.

VI. Koagulirte Eiweissstoffe entstehen aus den (I—V) aufgeführten, löslichen, durch Erhitzen, Fällen mit Alkohol etc. Sie sind unlöslich in Wasser, kaum löslich in verdünnten Säuren (aber quellbar) und in Sodalösung. Durch Pepsin + Salzsäure werden sie zunächst in Acidalbumine, dann in Peptone übergeführt.

VII. Hemialbumosen, Albumosen, Propeptone entstehen als Zwischenglied zwischen Acidalbuminen und Peptonen bei Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf Eiweiss. Löslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, Alkalien und Salzen und in diesen Lösungen durch Erhitzen zum Sieden nicht gerinnend, dagegen fällbar durch Essigsäure (oder Salzsäure) + Ferrocyankalium, ebenso durch Essigsäure bei gleichzeitiger Sätti-

---

[1]) Zuerst in der Krystalllinse (= globulus) aufgefunden und nach dieser benannt.

gung mit Salzen (Na Cl, Mg SO_4). Conc. Salpetersäure erzeugt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Gelbfärbung löst, beim Erkalten wieder erscheint. Giebt schon in der Kälte die Biuretreaktion.

VIII. Peptone sind die Endprodukte der Einwirkung von Pepsin in saurer oder Trypsin in alkalischer Flüssigkeit auf Eiweissstoffe, aus denen sie auch bei der Fäulniss entstehen. Sie sind in Wasser leicht löslich und werden weder durch Essigsäure + Ferrocyankalium, noch durch Essigsäure + Kochsalz, noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Mercurichlorid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. Sie geben die Millon'sche und die Biuretreaktion. Durch Erhitzen auf 130—140° geht trocknes Pepton in Hemialbumose über.

IX. Amyloid, pathologisch in Leber, Nieren, Milz auftretend, ist unlöslich in Wasser, wird durch Jod mahagonibraun, durch Jod und Schwefelsäure violett bis blau.

X. Albuminoide. Unter diesen werden den Eiweissstoffen nahestehende Substanzen bezeichnet:

Mucin (Schleimstoff), Nucleïn, Hauptbestandtheil der Zellkerne (phosphorhaltig), Keratin, Elastin (Substanz des elastischen Gewebes), Collagen (Substanz des Bindegewebes), Glutin (Knochenleim), Chondrigen (Knorpelsubstanz), Chondrin (Knorpelleim).

Im pflanzlichen Organismus sind bisher aufgefunden worden:

1. Pflanzen-Albumine, noch nicht rein dargestellt, aber beim Erhitzen der weissen Pflanzensäfte sich abscheidend (z. B. bei der Extraktdarstellung).
2. Pflanzen-Globuline verhalten sich wie die thierischen, doch sind sie in reinem Wasser etwas löslich. Das Globulin des Kürbis und der Paranuss können krystallisirt erhalten werden.
3. Pflanzen-Fibrine. Hierher gehören die sog. Kleberproteïnstoffe, welche sich bei der Darstellung des Klebers aus den im Mehl ursprünglich vorhandenen Globulinen bilden.
4. Pflanzen-Albuminate. Hierher gehören die sog. Pflanzencaseïne, z. B. das Legumin.
5. Koagulirte Pflanzeneiweissstoffe entsprechen in ihrem Verhalten im Allgemeinen der analogen Klasse der thierischen Eiweissstoffe.

Als *Albumen ovi siccum* hat das Arzneibuch das aus den Hühnereiern zu gewinnende Eieralbumin aufgenommen.

Darstellung. Man öffnet frische Eier vorsichtig und trennt sorgfältig das Dotter von dem Eiweiss, so dass der sog. Hahnentritt zu dem letzteren kommt. Zur Abscheidung der Häute lässt man das Eiweiss nun durch ein feines Seidensieb laufen, was man durch Rühren mit einem feinen Pinsel befördern kann. Doch muss man sich hüten, zu stark zu reiben, um Schaumbildung zu vermeiden. Oder aber man lässt das Eiweiss 24 bis 30 Stunden an einem kühlen Orte stehen, worauf sich die Häute absetzen.

Die durch Absetzen geklärte Eiweisslösung wird alsdann auf flache Porzellanteller in nicht zu dicker Schicht gegossen und in gut ventilirten Trockenräumen bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur eingetrocknet. Das Eintrocknen ist zu beschleunigen, um Fäulniss zu verhindern. Die trockene Masse wird von den Tellern abgestossen und alsdann bei Zimmertemperatur nachgetrocknet. Bei dem Eindunsten kann man selbstverständlich auch Vacuumapparate benutzen.

Zur Entfernung kleiner Mengen beigemengten Dotters bringt man in Fabriken das Eiweiss in einen hölzernen Kübel von 150 l Inhalt, welcher am Boden ein Zapfloch hat. Auf 100 l Eiweiss fügt man 250 gr Essigsäure von 1,04 spez Gew. und 250 gr Terpentinöl, rührt das Ganze gut durch und lässt es 24—36 Stunden ruhig stehen. Das Terpentinöl nimmt die Dotterantheile auf und steigt in die Höhe, mechanische Verunreinigungen setzen sich zu Boden. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man eine völlig klare Flüssigkeit erzielen, welche zu Primawaare verarbeitet wird, während die hinterbleibenden, nicht ganz klaren Reste eine Secundawaare liefern. Die essigsaure Lösung wird mit Ammoniak schwach neutralisirt und dann, wie vorher angegeben, zur Trockne gebracht. Doch sollte zum pharmazeutischen Gebrauche ein solches gekünsteltes Präparat, das sich für technische Zwecke ganz gut eignet, nicht verwendet werden.

Für 1 kg trockenes Eiweiss sind etwa 250—300 Eier erforderlich.

Eigenschaften. Das trockene Hühnereiweiss des Arzneibuches bildet gelbliche, amorphe, durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, oder ebensolche Blättchen, oder ein gelbliches grobes Pulver. Es ist geruchlos und ohne ausgesprochenen Geschmack (denn dass es etwas weichlich schmeckt, wird Niemand leugnen). — Mit Wasser giebt es eine neutrale, trübe Lösung, welche durch Filtriren geklärt werden kann. In Weingeist oder in Aether ist es nicht löslich. Um eine wässrige Lösung herzustellen, übergiesst man das Eiweiss zweckmässig mit Wasser von 40° C. und lässt es unter öfterem Umschwenken an einem 30—40° warmen Orte stehen. Hierbei die Temperatur sorgfältig mit einem richtigen Thermometer zu kontroliren, ist unerlässlich.

Fügt man zu 5 ccm der wässrigen Lösung (1 = 1000) 10 Tropfen Salpetersäure und erhitzt, so scheiden sich Flocken von geronnenem Eiweiss aus. Neben dieser vom Arzneibuche angegebenen Identitätsreaktion zeigt die wässrige Eiweisslösung alle die für die Eiweissstoffe und speziell auch für die Albumine (S. 229) angegebenen Reaktionen.

Prüfung. Das trockne Hühnereiweiss sei nur schwach gelblich gefärbt, geruchlos, fast geschmacklos, und seine wässrige Lösung reagire neutral. Stark gefärbte, riechende, ausgesprochenen (z. B. saueren, alkalischen oder süssen) Geschmack zeigende, alkalisch oder sauer reagirende Präparate sind ohne Weiteres zu verwerfen. — In 20—30 Th. Wasser löse es sich zu einer trüben Flüssigkeit auf. Würden erhebliche Mengen ungelöst bleiben, was der Praktiker sofort sieht, so läge ein durch Ueberhitzen theilweise koagulirtes, gleichfalls unbrauchbares Präparat vor.

Werden 10 ccm der 1procentigen Lösung mit 5 ccm Carbolsäurelösung (1 : 20) gemischt und darauf 5 Tropfen Salpetersäure zugefügt, so wird alles Eiweiss gefällt (der Reaktion von Méhu nachgebildet) und die Mischung muss nach dem Durchschütteln ein klares Filtrat geben. Ist das Filtrat trüb und schleimig, so enthält es wahrscheinlich Gummi oder Dextrin. Man erkennt dieselben genauer, wenn man 5 ccm des Filtrates mit 5 ccm Weingeist überschichtet. Es darf alsdann an der Berührungsfläche eine Trübung nicht auftreten (Gummi, Dextrin). — 5 ccm des klaren Filtrates dürfen mit 1 ccm Jodlösung versetzt, nur rein gelb, nicht aber roth gefärbt werden (Dextrin). Die Abscheidung des Eiweisses unter den vom Arzneibuche angegebenen Bedingungen geht nicht immer sofort vor sich; es empfiehlt sich daher die mit Salpetersäure und Karbolsäure gemischte Lösung stark zu schütteln und vor dem Filtriren 5 Minuten bei Seite zu stellen, sonst können auch gute Präparate trübe Filtrate geben.

Zu empfehlen ist, eine Aschenbestimmung auszuführen. Reines Eiweiss giebt nicht über 5 Proc. Asche.

Fremde Zusätze, welche dem Eiweiss etwa zu Conservirungszwecken (Salicylsäure und dgl.) gemacht worden sind, erkennt man am besten durch Dialyse.

Anwendung. Zu Liquor ferri albuminati; zu Injektionen von Quecksilberalbuminat-Natriumchlorid, als Reagens. In der Technik wird Hühnereiweiss und Bluteiweiss, namentlich in der Zeug-Druckerei, in grossen Mengen verbraucht. 1 Theil trocknes Hühnereiweiss entspricht etwa 7—8 Theilen flüssigem Hühnereiweiss.

Tata-Eiweiss. Im Weissen der Eier der Nesthocker (Uferschwalben, Staar etc.) und des Kiebitz scheint ein anderes Eiweiss enthalten zu sein. Dasselbe giebt beim Kochen ein durchsichtiges Coagulum (Tarchanoff).

Aloë.

Aloë; Succus Aloës inspissatus; Aloë Barbadensis und Socotrina (Brit.); Aloès du Cap; Aloès des Barbades (Gall.).

Der eingekochte Saft der Blätter von Aloë-Arten des Kaplandes, vorzüglich von Aloë ferox und Aloë africana. Dunkelbraune Masse von eigenthümlichem Geruche und bitterem Geschmacke, leicht in grossmuschelige, glasglänzende Stücke und in scharfkantige, röthliche bis hellbraune, durchsichtige Splitterchen brechend, welche sich unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erweisen. In der Wärme des Wasserbades darf Aloë anfangs erweichen, doch nicht zusammenfliessen; völlig ausgetrocknet und auf das Feinste zerrieben, giebt sie ein gelbes Pulver, welches bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern darf. Siedendes, reines Chloroform wird durch Aloë gar nicht, reiner Aether nur sehr schwach gelblich gefärbt. Der so durch Aloë gefärbte Aether hinterlässt nach dem Abdunsten einen sehr geringen, gelben, schmierigen Rückstand.

5 Theile Aloë müssen mit 10 Theilen siedendem Wasser eine fast klare Lösung geben, aus welcher sich jedoch in der Kälte ungefähr 3 Theile wieder abscheiden. Eine Lösung in 5 Theilen Weingeist muss auch in der Kälte klar bleiben.

Geschichtliches. Die Aloë scheint seit undenklichen Zeiten medicinische Verwendung gefunden zu haben. Die älteste Urkunde darüber ist im Ebers'schen Papyrus etwa 2—3 Tausend Jahre v. Chr. enthalten. Von Alexander dem Grossen (333 v. Chr.) berichtet eine mittelalterliche Sage, dass er Jonier nach Socotra, einer Insel an der östlichen Spitze Afrikas, geschickt habe, um die Cultur der Aloë zu unterstützen. Dioskorides und Plinius erwähnen die Aloë, unterscheiden mehrere Sorten und sprechen von Verfälschungen der Aloë. Seit der christlichen Zeitrechnung ist die Aloë eines der gebrauchtesten Arzneimittel gewesen. Alexander Trallianus, Arzt zu Tralles in Lydien, später in Rom (555 n. Chr.), bereitete bereits ein wässriges Aloëextrakt. Im nördlichen und mittleren Europa war die Aloë frühzeitig bekannt, sie findet sich im 12. Jahrhundert in deutschen Arzneibüchern.

Unter der schon in der Bibel erwähnten Aloë ist jedenfalls das auch später mit Aloë bezeichnete und als Kau- und Räuchermittel benutzte harzreiche Aloëholz, *Lignum Aloës s. Agallochi*, das Holz von *Aquillaria Agallocha* Roxburgh, einem in Cochinchina, Assam etc. einheimischen Baume, zu verstehen. Beim Erhitzen verbreitet dieses Holz einen sehr lieblichen, animeartigen Geruch.

Das Wort Aloë soll von dem Syrischen Alwaï abstammen.

Abstammung und Gewinnung. Zur Gewinnung des Aloësaftes dienen die Blätter strauch- oder baumförmiger Arten der Gattung Aloë, welche mit den Gattungen Apicra, Haworthia und Gasteria die Gruppe der Aloineen, Familie der Liliaceen, bildet. Fig. 52.

Die Blätter der Aloëarten sind oft mehrere Fuss lang, schwert- oder sichelförmig mit lederiger Oberhaut und wenig Spaltöffnungen, am Rande in der Regel gezähnt. Der Querschnitt zeigt ein nach Ober- und Unterseite gleichmässig entwickeltes Rindenparenchym (Fig. 51 *r*), welches eine stark entwickelte Mittelschicht oder Mark („*m*“) mit grossen, von farblosem Pflanzenschleim erfüllten Zellen einschliesst. An der Grenze von Rinde und Mittelschicht liegen zahl-

reiche Gefässbündel *g*, deren Siebtheil (Fig. 53 *ph*) aus zum Theil sehr grossen erweiterten Parenchymzellen *v* besteht, die nach Prollius als erweiterte Phloemzellen anzusehen sind. Dieselben sind im Längsverlauf durch Querwände getrennt und enthalten den Aloësaft, welcher als Emulsion aus Harztheilen und einer Aloinlösung zu den Milchsäften zu rechnen ist. (Prollius, Arch. d. Pharm. 1884.)

Zur Darstellung der offizinellen Aloë gelangen nach dem Arzneibuche in erster Linie die Blätter von *Aloë africana L.* und *ferox L.* zur Verwendung. Mit Sicherheit sind nur diese beiden Arten bekannt. Für Aloë africana ist neuerdings die Uebereinstimmung des Saftes dieser Pflanze mit der Droge durch eine Reaktion (siehe dort) nachgewiesen.

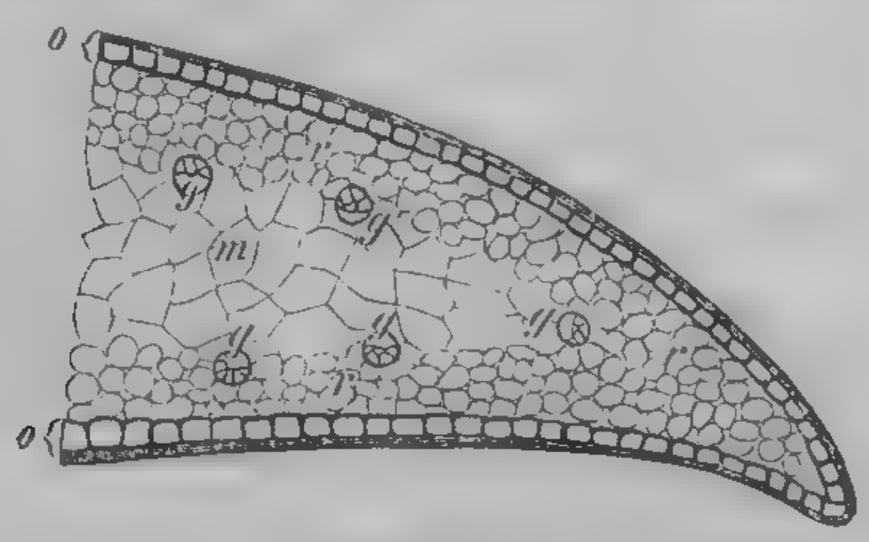


Fig. 51. Querschnitt durch ein Aloëblatt 50fach. lin. Vergröss.

Fig. 52.

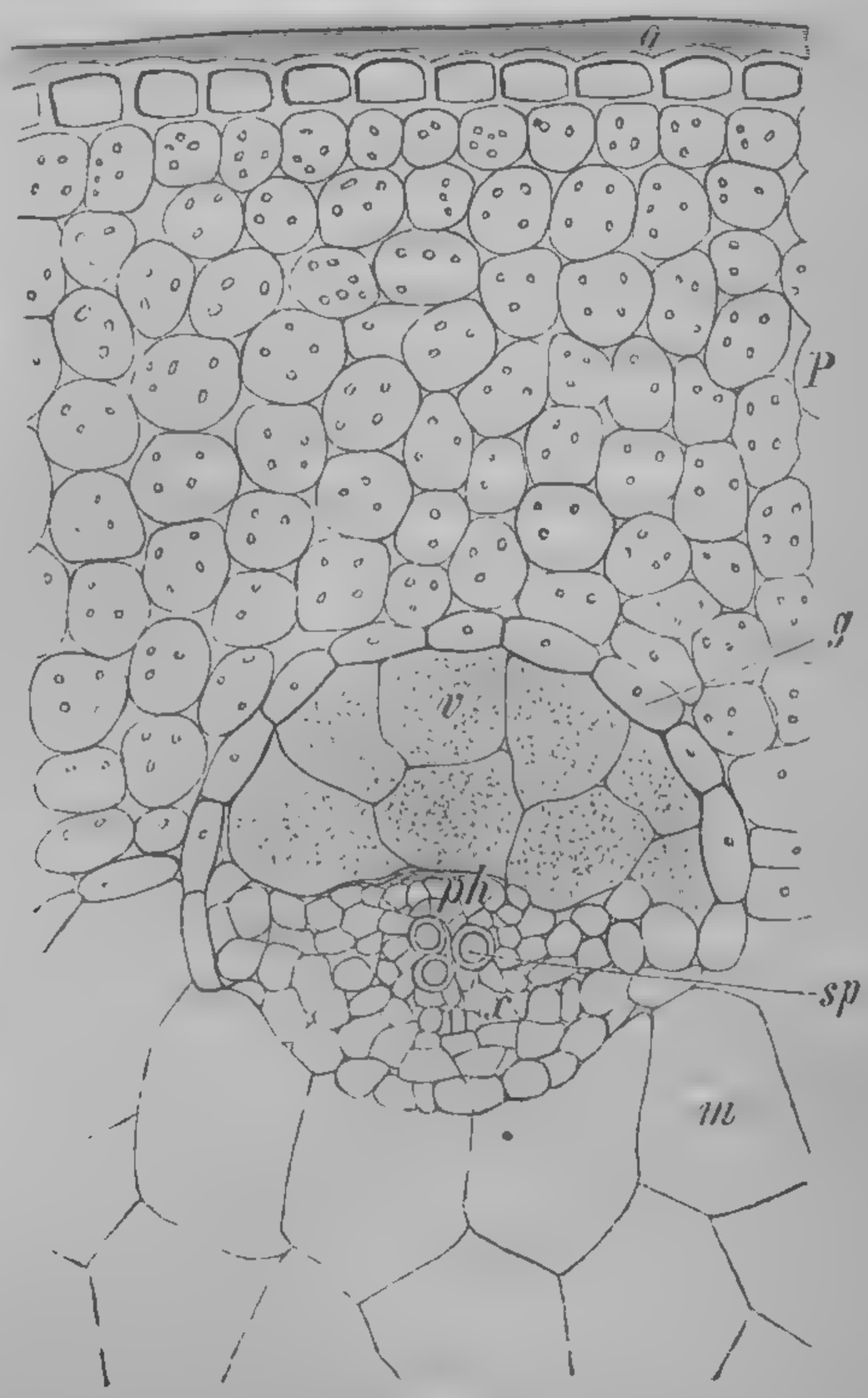


Fig. 53. Vergrösserung 175 fach. lin.

Da die Darstellung der Aloë am Cap ganz in den Händen der Eingeborenen liegt, ist die gelegentliche Anwendung anderer grossblätteriger Arten, wie Aloë spicata L., A. lingua Mill., A. vulgaris Lam. (Fig. 52), A. arborescens Mill., A. Commelini Willd., nicht ausgeschlossen. (Ueber die Stammpflanzen der nicht offizinellen Sorten siehe dort.)

Zur Gewinnung der Droge wird der ausfliessende Saft der abgeschnittenen Blätter, welcher in Folge des Saftdruckes freiwillig aus der Schnittstelle austritt, in einem eine flache Grube auskleidenden Felle gesammelt und in eisernen Gefässen sorglos eingekocht. in Kisten gefüllt, über Algoa-Bay und Mossel-Bay ausgeführt.

In Westindien, wo Aloë cultivirt wird, findet die Ernte bald nach der Regenzeit statt, weil dann die Pflanze am saftigsten ist. Die Blätter werden durch einen Kreisschnitt am Grunde der Krone abgetrennt, in einen schräg stehenden, rinnenförmigen Trog gestellt und der abfliessende Saft in kupfernen Kesseln unter stetem Umrühren bis zu einem gewissen Punkte eingedampft.

Neuerdings erfolgt das Abdampfen in eigenen Kochhäusern, „boiling houses“, zum Theil unter Anwendung von Dampf. Zu diesem Zweck wird der Saft oft lange Zeit

zur Ansammlung grösserer Vorräthe aufbewahrt und macht eine Gährung durch, welche eine dunklere Farbe der Droge bedingt.

Auf Socotra lässt man den Saft einfach in Häuten an der Sonne eintrocknen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Darstellung der Aloë, insbesondere die der Capaloë, verbesserungsfähig ist. Es eröffnet sich in der Aloëcultur und zweckmässigen Gewinnung eine günstige Aussicht für unsere afrikanischen Kolonien. Die Aloë bedarf keiner besonderen Pflege, und die Anpflanzung kann, wie in Westindien, durch Setzlinge geschehen. Bei Gewinnung einer guten Droge würde es nur der Einführung dieser Aloë in das Arzneibuch bedürfen, um unseren Kolonien ein werthvolles Monopol zu sichern.

Handelssorten und Typen. Sämmtliche Aloësorten des Handels lassen sich in 2 Gruppen sondern: in glänzende, Typus der *Aloë lucida*, und matte, Typus der *Aloë hepatica*. Zu ersterem gehört die Cap-Aloë, die Aloë lucida der älteren Autoren, und die in Ostindien gewonnene glänzende Jaffarabad-Aloë. Zum zweiten Typus alle anderen bekannten Sorten (vielleicht mit Ausschluss der nicht genügend bekannten Madagaskar Aloë).

Der Typus der *Aloë lucida* zeigt glänzende Oberfläche und muscheligen, glänzenden Bruch. Die Kanten der Bruchstücke und kleine Splitter lassen Licht durchfallen. Auf dem Objektglase mit Wasser eingeweicht, sind unter dem Mikroskop keine Krystalle von Aloin zu erkennen.

Der Typus der *Aloë hepatica* ist durch matte, hell oder oft dunkel leberbraune Oberfläche, ebensolchen Bruch und nichtdurchscheinende Splitter gekennzeichnet. Unter dem Mikroskop sind bei der oben angegebenen Behandlung Aloinkrystalle erkennbar.

Der Grund dieser Verschiedenheit wurde früher in der Abstammung gesucht. Neuere Forscher vermuthen ihn in der Bereitungsweise der Droge. Obgleich bereits Pereira es ziemlich wahrscheinlich gemacht hat, dass die Anwendung grösserer Wärme ein Schmelzen der Krystalle und in Folge dessen die Bildung glänzender Aloësorten bedingt, so finden sich in den neueren Werken doch entweder keine oder nur ungenaue oder unvollständige Angaben.

Prollius hat zuerst (in der Encyklopädie der Ph. Band I) den experimentellen Nachweis geführt, dass diese Verschiedenheiten ihren Grund in der Bereitungsweise haben. Neuere Versuche haben ihm die dort entwickelten Ansichten bestätigt.

Das Ergebniss ist folgendes: Alle glänzenden Aloësorten sind durch Anwendung starker Hitze entstanden. Die in jedem Aloësaft enthaltenen Aloinkrystalle schmelzen in grösserer Hitze, besonders beim Unterlassen des Umrührens des Saftes, und bilden eine glasige Masse, welche das glänzende Aussehen der Aloë lucida hat.

Der Beweis der Richtigkeit dieser Auffassung liegt einerseits in dem Verhalten reiner Aloinkrystalle beim Schmelzen, sodann aber auch darin, dass es Prollius gelang, aus den matten Sorten Westindiens und der matten Natal-Aloë durch Auflösen in Wasser und starkes Einkochen Aloë mit allen Eigenschaften der glänzenden Sorten zu erhalten.

Die Aloësorten des Handels lassen sich nach ihrer Heimath gruppiren in:

A. Süd-Afrikanische Sorten.

1. **Cap-Aloë.** Die in Deutschland und den meisten centraleuropäischen Ländern offizinelle Sorte. Sie wird aus dem Caplande über Algoa-Bay und Mossel-Bay in Kisten zu ca. 100 Pfund, die oft mit Schaffellen ausgekleidet sind, ausgeführt. Sie ist die typische Aloë lucida. Weiteres s. Seite 237. Marktwerth etwa $^1/_3$ der guten matten Sorten. Produktion gleich allen übrigen Sorten zusammen.

2. **Natal- oder Matte Cap-Aloë.** Hellleberbraun, auf dem Bruche oft fast gelb. Soll in Natal bei Pietermaritzburg aus Aloë Barberae Dyer. gewonnen werden. Vielleicht dient auch Aloë Socotrina zur Gewinnung. Produktion nur einige Kisten im Jahre. Preis um die Hälfte höher als Cap-Aloë, wegen der Leberfarbe, aber medicinisch weniger wirksam, weil wenig löslich.

B. Ost-Afrikanische Sorten.

3. **Socotra - Aloë.** Unter diesem Namen gehen im Handel offenbar mehrere Produkte.

Auf der Insel Socotra wird Aloë aus Aloë Perryi „Baker“ gewonnen. Kommt in flüssigem oder halbflüssigem Zustand in den orientalischen Handel. Eine Socotra-Aloë in Stücken bildet braunrothe oder granatrothe Massen, deren Splitter etwas an die durchsichtigen Sorten erinnern.

Eine andere als Socotra bezeichnete Sorte ist pechschwarz und bildet, nach den Bruchstücken zu urtheilen, flache, rundliche Kuchen. Sie riecht besonders beim Erwärmen sehr stark nach Buttersäure. Vielleicht ist die jetzige „Hepatica des Handels“ ein Produkt von Aloë Perryi. Andererseits soll Aloë vulgaris die jetzige Socotra des europäischen Handels liefern.

Diese Verhältnisse bedürfen noch sehr der Untersuchung.

4. **Braune Zanzibar-Aloë.** Kommt aus dem nördlichen Central-Afrika nach Zanzibar und ist im Aeusseren der festen Socotra-Aloë am ähnlichsten. Verpackung in Affenhäuten zu 30 bis 40 Pfund oder in beliebigen Gefässen der Eingeborenen oder in Backpfannen, Schüsseln u. s. w. von Steingut oder Zinn. An der Küste wird dieselbe in Manchesterkisten umgepackt. Oft mit Steinen und Erde verfälscht, wird auch oft als Bombay-Aloë bezeichnet und kommt nicht nach Europa.

5. **Schwarze Zanzibar-Aloë.** Unregelmässige schwarzbraune, bröckelige Massen, oft mit Pflanzenresten vermischt.

6. **Mocka- oder Mocha-Aloë.** Aus Arabien, wahrscheinlich von den Küsten des rothen Meeres, kommt über Aden in den Handel. Schwarze unregelmässige Massen mit bröckeligem Bruch.

7. **Madagaskar-Aloë.** Sie soll pechschwarz und glasglänzend sein, würde also dann der dritte Vertreter des Typus lucida sein.

C. Westindische Sorten.

8. **Curaçao-Aloë.** Sammelname für das auf den Inseln Curaçao, Bonaire und Aruba aus der angebauten A. vulgaris Lam. gewonnene Produkt.

Sie ist dunkelbraun, oft fast schwarz, oft auch mehr leberfarbig und bildet harte Kuchen. Die Unterschiede in der Farbe haben ihren Grund in der mehr oder weniger langen Aufbewahrung des Saftes (siehe Gewinnung). Im Handel wenig geschätzt und so billig wie Cap-Aloë.

9. **Barbados-Aloë.** Auf Barbados von Aloë vulgaris Lam. oder einer Varietät, A. barbadensis gewonnen (siehe Gewinnung). Matte, dunkelleberbraune oder chokoladenfarbige Massen. Im Handel in Kürbisschalen von 10—50 Pfund Inhalt oder in Kisten von 60—100 Pfund. Die Produktion beläuft sich auf $^2/_5$ der ganzen Aloëproduktion. Die Preise dieser hauptsächlich in England verbrauchten Sorte sind oft so hoch wie die der indischen Sorten.

Capartige Aloë des englischen Handels ist eine etwas glänzende Aloë von Barbados und Curaçao, die jedoch beim längeren Liegen in die matte Form übergeht. Eine vorliegende Probe zeigt die Merkmale der echten matten Aloësorten.

10. **Jamaica-Aloë.** Eine vorliegende aus A. vulgaris als Versuch hergestellte Probe ist pechschwarz, auf dem Bruche leberbraun.

D. Ostindische Sorten.

11. **Matte Jaffarabad- oder Dschaffarabad-Aloë** von Aloë striatula Kunth kommt wie die folgenden über Dschaffarabad in den Handel. Sie bildet pechschwarze 2 cm dicke, harte Kuchen von muscheligem Bruch.

12. **Glänzende Jaffarabad.** Abstammung unbekannt, der Capaloë sehr ähnlich (unterscheidende Reaktion siehe unter Reaktionen), und neben dieser die einzige sicher dem Typus lucida zugehörige Sorte.

13. **Musumbra-Aloë** aus dem Bezirk Bangalore in Mysore (Vorder-Indien) in den Handel gebracht. Sie besteht aus einer schwarzen, porösen, bröckeligen, kaum an Aloë erinnernden Masse, welche meist cylindrische, $^1/_2$ bis 1 Pfund schwere Stücke bildet. Sie ist minderwerthig. Siehe unter Bestandtheilen.

Der Verbrauch der Sorten in den verschiedenen Ländern stellt sich folgendermaassen:

Der Hauptstapelplatz ist London, von hier beziehen die anderen Länder. Amerika bezieht grosse Mengen Cap- und daneben Ostindische und Zanzibar-Aloë.

England behält zum eigenen Gebrauch Westindische, insbesondere Barbados und Ostindische, dagegen nur wenig Capaloë.

Das Festland von Europa braucht nur wenig Ost- und Westindische Sorten, dafür aber gut Dreifünftel aller Cap-Aloë.

Welche dieser Sorten vorzuziehen ist, ist schwierig zu sagen. Die Wirkung der meisten dürfte ziemlich gleich sein. Natal-Aloë ist sehr schwer löslich. Dagegen ist Cap-Aloë von allen Sorten am reichlichsten in Spiritus und Wasser löslich und von diesem Gesichtspunkte aus für medicinische Zwecke vorzuziehen.

Eigenschaften und Reaktionen. Die offizinelle Cap-Aloë ist durch die Beschreibung des Arzneibuches genügend gekennzeichnet. Der Farbenangabe wäre hinzuzufügen: „im reflektirten Lichte grünlich-schwarz“, denn in dieser Beleuchtung erscheint die Aloë dem beobachtenden Auge zuerst, während die braune Farbe mehr an kleinen Splittern hervortritt.

Unter dem Mikroskop soll sie keine Krystalle, d. h. Aloin zeigen. Um sich von der Abwesenheit der Krystalle zu überzeugen, ist es nöthig, die Aloë auf dem Objektglase mit Wasser einzuweichen.

Sie ist löslich in Kalilauge, Ammoniak, concentrirter Essigsäure, Glycerin und absolutem Alkohol. Kochendes Wasser löst ebenfalls, aber in der Kälte scheidet sich das Harz aus, während Aloin in Lösung bleibt (siehe Bestandtheile).

Unlöslich ist sie in Benzol, Chloroform, Petroläther, und fast unlöslich in Aether. Das spez. Gewicht in Petroleum gewogen ist 1,364; Schmelzpunkt über 100,0.

Die übrigen Aloësorten verhalten sich ähnlich.

Eine Identitätsreaktion für Cap-Aloë ist neuerdings von Bainbridge und Morrow angegeben worden. Uebergiesst man einen Splitter der Aloë mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht nach einigen Minuten eine grüne Färbung, im Gegensatz zu der röthlichen anderer Sorten. Besonders werthvoll ist diese Reaktion zur Unterscheidung von der glänzenden Jaffarabad-Aloë, bei welcher die Grünfärbung nie eintritt, und gerade diese ist die einzige Sorte, welche im Aeusseren die meiste Aehnlichkeit mit Cap-Aloë zeigt.

Eine Reaktion auf Aloë, welche unter allen Umständen brauchbar ist, giebt es zur Zeit noch nicht.

Das Verhalten gegen Salpetersäure, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Silbernitrat ist nicht beweisend.

Die bis jetzt beste Reaktion ist die von Klunge angegebene. Nach diesem versetzt man eine bis fast zur Farblosigkeit verdünnte, wässerige Aloëlösung mit einigen Tropfen einer Kupfersulfat-Lösung. Es tritt eine gelbe Färbung der Flüssigkeit ein, die auf Zusatz von festem Chlornatrium beim gelinden Erwärmen roth wird. (Beckurts Jahresbericht 1883/84.)

Das Eintreten dieser Reaktion zeigt mit Sicherheit Aloë an, doch beweist das Ausbleiben derselben nicht in allen Fällen die Abwesenheit von Aloë.

Eine weitere gute Reaktion, die aber auch bei Gegenwart von anderen Chrysophansäure haltenden Stoffen, wie Rhabarber und Senna, ferner von einigen gerbstoffhaltigen Stoffen (Catechu, Galläpfeln, Curcuma) hervorgebracht wird, ist von Bornträger angegeben.

Man schüttelt die alkoholischen Auszüge mit Benzin aus, versetzt diesen Auszug mit Ammoniak im Ueberschuss und erwärmt; tritt keine violette Färbung auf, so ist Aloë nicht vorhanden.

Alle Reaktionen beruhen auf dem Verhalten des Aloin; das Harz ist dabei unbetheiligt. (Bainbridge und Morrow, Pharm. Journ. and Transact. 1890.)

Bestandtheile. Die Aloësorten des Handels bestehen aus Gemischen von Aloëharz mit einem krystallisirbaren Bitterstoff, dem Aloin, kleinen Mengen Extraktivstoffen, Feuchtigkeit, Asche und Spuren ätherischen Oeles.

Hundert Theile enthalten:

	Harz	Feuchtigkeit	Asche
Barbados	22	7	8
Curaçao	24	3	9
Matte Ostindische	33	3,2	5
Natal	36	4	2
Cap	40	7	2,1
Schwarze Zanzibar	40	3,7	8,3
Hepatic	40	4,0	4,5
Musurah	18,9	3,6	21,8

Der wichtigste, weil physiologisch wirksame Bestandtheil ist das Aloin, vom Apotheker Th. Smith in Edinburg 1850 entdeckt.

Man erhält es durch Ausziehen der Aloë mit saurem Wasser oder durch Amylalkohol.

Das Aloin der verschiedenen Aloësorten ist chemisch nicht übereinstimmend, unterscheidet sich auch durch Reaktionen, worauf diejenigen, bei Aloësorten verschiedener Abstammung beobachteten, beruhen.

Zur Unterscheidung der Aloine verschiedener Abstammung bezeichnet man kurz dasjenige der Socotraaloë als Socaloin, der Barbadosaloë als Barbaloin, Curaçaoaloin als Curaçaloin, Zanzibaraloin als Zanzaloin u. s. w. Sie krystallisiren in gelben prismatischen Nadeln, welche bei etwa 55° zu einer durchsichtigen Masse schmelzen. Ihre Constitution und Formel ist noch unsicher. Als genaueste Angaben können die von Grönewold in diesem Jahre (1890) gemachten gelten; nach ihm hat Barbaloin und Curaçaloin die Formel $C_{16}H_{16}O_7$, Nataloin $C_{24}H_{26}O_{10}$.

Die Aloine bilden durch Austausch von H gegen Br Bromaloine, z. B.:

$$C_{16}H_{13}Br_3O_7 + 4H_2O.$$

Ferner bildet nach Grönewold Barbaloin Acetylaloine, z. B.:

$$C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7 \text{ und } C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7.$$

Nach Grönewold enthält Nataloin eine Methoxylgruppe und ist die Constitution demnach:

$$C_{23}H_{23}(OCH_3)O_9 = C_{24}H_{26}O_{10}.$$

Die erwähnten 3 Aloine binden wechselnde Mengen Krystallwasser, welcher bislang nicht bekannte Umstand die verschiedenen Analysenergebnisse früherer Forscher veranlasst haben kann.

Als Oxydationsprodukte des Aloin werden Kohlensäure, Oxalsäure, Pikrin- und Chrysaminsäure angegeben. Letztere fehlt bei dem Nataloin. Bei der fabrikmässigen Darstellung erhält man bis zu 25% Aloin aus der Aloë.

Prüfung. Die heutige Handelswaare ist verhältnissmässig nicht oft verfälscht. Absichtliche Zusätze bestehen in mineralischen Stoffen, Pech, Harzen, gummiartigen Substanzen, Extraktivstoffen anderer Pflanzen.

Dagegen ist ein zu grosser Wassergehalt häufiger.

Das Arzneibuch verlangt zunächst, dass die Aloë in der Wärme des Wasserbades wohl erweichen, aber nicht zusammenfliessen darf. Ein zu grosser Wassergehalt oder Zusätze von Pech würden ein Zusammenfliessen bedingen.

Völlig ausgetrocknet soll die Aloë ein gelbes Pulver geben, welches bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern soll.

Im Wasserbade verliert die Cap-Aloë hierbei etwa 3,5 und bei 100° getrocknet 7—8 Proc. Feuchtigkeit. Ob in der Praxis nur ein ausgetrocknetes Pulver Verwendung finden darf, geht aus dem Wortlaut des Arzneibuches nicht hervor, doch dürfte die Anwendung eines derartigen Pulvers dem Sinne der Verfasser entsprechen.

Siedendes Chloroform soll gar nicht, Aether nur schwach gelblich gefärbt werden und letzterer nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen.

Diese Eigenschaft kommt der Cap-Aloë nicht allein zu, sondern auch andere Sorten verhalten sich ähnlich. Das Arzneibuch hat deshalb keine Grenzzahlen für die Menge des Rückstandes angeführt. Ein beträchtlicher Rückstand würde

die Anwesenheit in Chloroform resp. Aether löslicher Stoffe: Harz, Pech u. s. w. anzeigen. Gute Cap-Aloë darf an Aether nur etwa 3 Procent lösliche Theile abgeben.

Das Arzneibuch verlangt ferner, dass sich aus einer Lösung von 5 Theilen Aloë in 10 Theilen kochenden Wassers nach dem Erkalten ungefähr 3 Theile wieder ausscheiden, und dass jene Lösung fast klar sei. Mit dieser Forderung ist offenbar keine Bestimmung des Harzgehaltes beabsichtigt worden, wie bei Besprechung dieser auch in der Ph. G. II enthaltenen Prüfungsmethode von einigen Kritikern vermuthet ist.

Es geht vielmehr aus der Anordnung der Satzstellung „5 Theile Aloë müssen mit 10 Theilen siedenden Wassers eine fast klare Lösung geben“, hervor, dass die so zu erhaltende klare Lösung das Wesentlichste ist. Als weitere Eigenschaft dieser anfangs klaren Lösung wird dann hinzugefügt, „aus welcher sich in der Kälte ungefähr 3 Theile wieder abscheiden“.

Jene fast klare Lösung ist ein Beweis für die Abwesenheit von Colophonium, Pech und anderen im Wasser nicht klar löslichen Stoffen.

Dass die Verfasser der Ph. G. II und III an eine Bestimmung des Harzgehaltes nicht gedacht haben können, geht auch aus dem Worte „ungefähr 3 Theile“ deutlich hervor. Ferner daraus, dass über das Abwaschen und Trocknen des Rückstandes nichts gesagt ist.

Giesst man einfach ab und wägt, so erhält man nie 3 Theile Rückstand, sondern durch die Wasseranziehung der Aloë oft mehr eines gelatinösen Rückstandes als Aloë angewendet wurde.

So gab Cap-Aloë so behandelt 5,2 Theile Rückstand. Nach einmaligem Abwaschen und Trocknen bei 30—40° 3,1 Theile, welche Zahl auch beim Austrocknen im Wasserbade constant blieb.

Mit der Bestimmung des Rückstandes kann aber ferner auch keine Entdeckung von Verfälschungen gemeint sein; denn Cap-Aloë mit 10 Procent Pech versetzt gab nach dem Trocknen im Wasserbade auch 3 Theile Rückstand. Mit 10 Procent Colophon versetzt 3,95 Theile Rückstand. Mit 25 Procent Pech allerdings 4,8 Theile Rückstand.

Aus allem diesen geht zur Genüge hervor, dass eine Bestimmung der Menge von Beimischungen durch die Beobachtung des unlöslichen Rückstandes nicht beabsichtigt ist.

Eine Verfälschung mit gummiartigen Stoffen, oder Dextrin, sowie mit mineralischen Beimengungen ergiebt sich nach dem Arzneibuch durch eine unklare spirituöse Lösung. Reine Aloë in 5 Theilen Spiritus gelöst giebt eine auch in der Kälte klar bleibende Lösung. Mineralische Bestandtheile würden sich aus derselben absetzen.

Will man den Harzgehalt der offizinellen oder irgend einer anderen Sorte bestimmen, so löst man 10,0 Aloë in 100,0 kochenden Wassers in einem tarirten Kolben, stellt denselben während 12 Stunden in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure beiseite, giesst vom Bodensatz ab, spült mit Wasser nach, trocknet im Wasserbade und wägt. Der Bodensatz besteht aus trockenem Aloëharz. Zum Vergleich siehe die Tabelle des Harzgehaltes. Einen Gehalt an Stärkezucker erkennt man durch die Reduktion alkalischer Kupfertartratlösung.

Dem geübten Auge bietet auch schon das Aussehen der Bruchstücke einigen Anhaltpunkt. Zusätze von fremden Stoffen nehmen derselben das charakteristische Aussehen mehr oder weniger.

Pech läst sich auch durch Auflösen von 10 Theilen Aloë in 100 Theilen 5 procentiger Natronlauge als unlöslicher Rückstand nachweisen.

Aufbewahrung und Dispensation. Eine unangenehme Eigenschaft der Aloë ist das Zusammenbacken. Bei den Stücken lässt sich dieses durch Aufbewahrung im Keller verhüten. Das nicht ausgetrocknete Pulver besitzt diese Eigenschaft in noch höherem Grade. Es scheint dieser Vorgang darauf zu beruhen, dass durch die Anwesenheit von Wasser, besonders in der Sommer-

wärme, ein theilweises Auflösen der Aloëmoleküle eintritt und dadurch ein Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Aloëtheilchen, ein Zusammensintern, eintritt.

Dieser Vorgang geht in so regelmässiger Weise vor sich, dass mit Aloëpulver gefüllte Porzellanbüchsen oft nach kurzer Zeit nur noch einen auf dem Boden der Büchse frei stehenden vollkommenen Cylinder von fester Aloë zeigen, der mitunter fingerbreit von den Wänden entfernt ist.

Das trockene Pulver bleibt in Blechbüchsen verschlossen pulverförmig.

Anwendung der Aloë. In kleinen Gaben (zu 0,02—0,06 gr) wendet man die Aloë als tonisches, in Gaben von 0,06—0,3 gr als gelind eröffnendes Mittel, in grösseren Gaben als Drasticum an. Man giebt sie bei Hartleibigkeit, Stuhlverhaltung und wegen ihrer erregenden Wirkung auf die Blutgefässe des Unterleibes, um Hämorrhoiden fliessend zu machen, als Emmenagogum, bei Congestionen nach Gehirn, Herz, Lungen. Aeusserlich findet sie bisweilen zu Klystiren, Augenpulvern, Augensalben, Pflastern, in Auflösung bei Brandwunden etc. Anwendung. In der Veterinairpraxis gilt sie als das beste Laxirmittel, für die grösseren Hausthiere (15,0—30,0), und in weingeistiger Lösung als Wundmittel. Das Volk braucht die Aloë als Laxirmittel, selbst als Fiebermittel, indem es dieselbe in grösseren oder kleineren Massen in Branntwein gelöst trinkt. Dass Aloë auch ein letales Gift werden kann, ergiebt sich aus dem Absterben von Pferden, welchen man Dosen zu 50 g und darüber gegeben hatte. Die gebräuchliche Maximaldosis ist 1,0 pro dosi und 3,0 pro dosi bei Verwendung als Drasticum.

Das Aloin hat die Anwendung der Aloë nicht verdrängen können. Die grösste Einzelgabe desselben ist 0,20 die grösste Tagesgabe 0,8. Die ohnehin geringe Menge Aloë, welche zur Erzielung medicinischer Wirkung nöthig ist, macht die Anwendung eines zwar concentrirteren aber theureren Mittels überflüssig. Nur zur Injektionen hat es selbstverständlich vor Aloë den Vorzug.

Alumen.

Kali-Alaun; Alaun; Sulfur aluminico-kalicus cum aqua; Sulfur aluminico-potassicus; Sulfate d'alumine et de potasse; Alun blanc; Alum; Commerce alum; Crude alum.

Farblose, durchscheinende, harte, oktaedrische Krystalle oder krystallinische Bruchstücke, häufig oberflächlich bestäubt, in 10,5 Theilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung, von saurer Reaktion und stark zusammenziehendem Geschmacke, giebt mit Natronlauge einen weissen, gallertartigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, welcher auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder erscheint. In der gesättigten wässerigen Lösung erzeugt Weinsäurelösung bei kräftigem Schütteln innerhalb einer halben Stunde einen krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; 20 ccm derselben dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. — 1 gr gepulverter Kali-Alaun darf beim Erhitzen mit 1 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge einen Geruch nach Ammoniak nicht erkennen lassen.

Geschichtliches. Der Alaun scheint im Morgenlande schon vor Christus bekannt gewesen und zum Färben und als Medikament benutzt worden zu sein. Plinius erwähnt in seiner Historia naturalis (lib. 35 cap. 52) mehrerer Arten des „Alumen“, doch ist es nicht unmöglich, dass damit Eisenvitriol gemeint war. Sichere Angaben finden

sich zuerst bei Geber (8. Jahrh.), welcher einen „Eisalaun“ beschreibt, der von Roccha komme und den er durch Krystallisation zu reinigen, ferner auch zu brennen lehrt. Die abendländischen Alchymisten bezeichneten den Alaun zum Unterschiede von den Vitriolen als „Alumen de rocca“, woraus durch Verdrehung später der in Frankreich gebräuchliche Name „Alun de roche“ für reinen Alaun wurde. — Im Jahre 1190 existirten schon in Italien auf Ischia und 1250 zu Agnano Alaunsiedereien. 1458 wurde in Civita-Vecchia zu Tolfa im Kirchenstaate das heute noch bestehende Alaunwerk gegründet; der dort gewonnene „römische Alaun“ galt bis in die Neuzeit als der beste. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts existirten bereits Alaunsiedereien zu Lüneburg, bei Plauen, bei Oberkaufungen (Hessen) und bei Saalfeld, ferner zu Schwemmsal bei Düben.

Paracelsus unterschied die Alaune von den Vitriolen und gab an, dass die Basis der letzteren ein Metalloxyd, diejenige der ersteren aber eine Erde sei. Die dem Alaun zu Grunde liegende Erde wurde für Kalkerde gehalten, bis Marggraf 1754 zeigte, dass dieselbe eine besondere Erde sei. Chaptal und Vauquelin wiesen 1797 nach, dass der Alaun ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali sei, was übrigens schon Lavoisier vor ihnen angenommen hatte.

Fabrikation des Alauns. Dieselbe geschieht in den sog. „Alaunwerken“. Die zur Verwendung gelangenden Rohmaterialien lassen sich in folgende Kategorien eintheilen:

A. Solche, welche alle zur Bereitung erforderlichen Bestandtheile bereits enthalten (natürliche Alaune, Alaunsteine, manche Alaunschiefer).

B. Solche, welche nur die zur Erzeugung von Aluminiumsulfat erforderlichen Bestandtheile enthalten, bei denen also ein Zusatz von Alkali nothwendig ist. Hierher gehören: die meisten Alaunschiefer, die Alaunerden, thon- und schwefelkieshaltige Braun- und Steinkohlen.

C. Solche, welche nur Thonerde enthalten, daher der Zugabe von Schwefelsäure und Alkali (Thon, Kryolith, Bauxit) oder nur der Schwefelsäure bedürfen (Feldspath).

A. Verarbeitung von Alaunstein oder Alunit. Derselbe wird zu Tolfa im Kirchenstaate, auf einigen Inseln des griechischen Archipels und in Ungarn gefunden. Er ist unlöslicher basischer Alaun, $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2[Al_2(OH)_6]$, und wahrscheinlich durch Einwirkung vulkanischer Schwefliger Säure auf Trachyt entstanden. Das zerkleinerte Mineral wird — ähnlich wie beim Kalkbrennen — in Haufen oder in Schachtöfen mehrere Stunden auf dunkler Rothgluth (450°) erhalten. Dadurch wird die oben angegebene Verbindung in wasserlöslichen Alaun und in unlösliche Thonerde zerlegt:

$$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 2[Al_2(OH)_6] = K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 2Al_2O_3.$$

Zu starkes Glühen ist zu vermeiden, weil sonst auch der Alaun unter Abgabe von Schwefelsäure zerlegt würde. Die geglühten Steine werden durch Besprengen mit Wasser zum Zerfallen gebracht, dann mit Wasser ausgelaugt und die geklärte Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Der in Italien aus Alunit gewonnene Alaun heisst römischer Alaun; derselbe bildet grosse Oktaëder, deren Ecken durch Würfelflächen abgestumpft sind (daher der Name cubischer Alaun!). Er ist durch mechanisch beigemengtes, fein vertheiltes Eisenoxyd, welches sich aus seinen Lösungen abscheidet, röthlich gefärbt und wegen seiner Reinheit, besonders weil er frei von Eisenalaun ist (das sich leicht abscheidende Eisenoxyd kommt nicht in Betracht), der geschätzteste.

B. Verarbeitung von Alaunschiefer und Alaunerde. Alaunschiefer ist ein mit fein vertheiltem Schwefeleisen durchmischter und durch Kohle dunkel gefärbter Thonschiefer; die Alaunerde ist dem Alaunschiefer ähnlich zusammengesetzt, nur enthält sie mehr erdige Bestandtheile und organische Reste (Braunkohle) wie dieser.

Je nach der dichteren oder mehr lockeren Beschaffenheit der Mineralien werden diese zunächst entweder geröstet oder einem Verwitterungsprocess ausgesetzt. Der letztere nimmt mehrere Jahre in Anspruch, der erstere ist in wenigen Wochen beendet. Durch beide Operationen wird das in dem Alaunschiefer bez. in der Alaunerde enthaltene Schwefeleisen FeS_2 zu Eisenvitriol und Schwefelsäure oxydirt:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Die entstandene Schwefelsäure wirkt aufschliessend auf das Aluminiumsilicat unter Bildung von Aluminiumsulfat. Auch der entstandene Eisenvitriol giebt, indem er

unter Sauerstoffaufnahme in immer basischere (unlösliche) Eisenoxydsalze übergeht, einen Theil seiner Schwefelsäure ab, die natürlich gleichfalls Aluminiumsulfat bildet. — Ist die Verwitterung oder das Rösten weit genug vorgeschritten, so laugt man die Massen aus und dampft die Laugen nach vollzogener Klärung in Bleipfannen ein. Bei einer Concentration von 42° Bé. scheiden sich die in Lösung gegangenen Eisenverbindungen als „Vitriolschmand“ ab. Zu der durch Absetzen geklärten Lauge fügt man die nöthige Menge Kaliumsulfat, lässt gestört krystallisiren und krystallisirt das resultirende „Alaunmehl“ in der Ruhe um.

C. Verarbeitung von Thon etc. Es werden besonders ziemlich reine, von Kalk und Eisen möglichst freie Thonsorten (Kaolin, Pfeifenthon) verarbeitet. Man glüht dieselben, behandelt sie in mit Blei ausgefütterten Bottichen mit Schwefelsäure, laugt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und verwandelt, wie oben angegeben, das erhaltene Aluminiumsulfat durch Zusatz von Kaliumsulfat in Alaun.

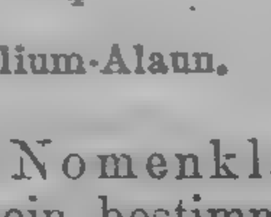
In einigen Werken, welche Schweflige Säure als Nebenprodukt erzeugen, werden die Erze der Einwirkung der Schwefligen Säure ausgesetzt, wobei sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes gleichfalls Aluminiumsulfat bildet.

Kryolith, Bauxit, Feldspath, werden nach verschiedenen Methoden auf Alaun verarbeitet. Die meisten derselben gründen sich darauf, dass man diese Mineralien aufschliesst, Thonerde darstellt und diese durch Auflösen in Schwefelsäure und durch Zusatz von Kaliumsulfat (falls dies nöthig ist) in Alaun verwandelt.

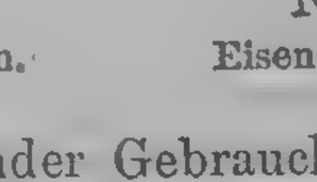
Um den Zöglingen die Bildung von Kali-Alaun zu zeigen, löse man 70 gr Aluminiumsulfat in 150 gr Wasser auf und füge zu dieser Lösung eine möglichst conc. Auflösung von 18 gr Kaliumsulfat, worauf sehr bald der gebildete Kali-Alaun sich ausscheidet.

Chemie. Unter Alaunen verstehen wir eine Klasse von Doppelsalzen bestimmter Zusammensetzung[1]).

Ersetzen wir die in 2 Molekülen Schwefelsäure enthaltenen 4 Wasserstoffatome durch je ein Atom gewisser dreiwerthiger und gewisser einwerthiger Metalle, so gelangen wir zu der allgemeinen Formel der Alaune:



2 Mol. Schwefelsäure



Allgemeine Formel der Alaune.

An Stelle von $\overset{III}{M}$ können in die gegebene Formel eingesetzt werden je ein Atom von Aluminium, Eisen oder Chrom; für $\overset{I}{M}$ können eintreten Atome von Kalium, Natrium, Lithium, Caesium, Rubidium, Silber und der Ammoniumrest NH_4.

Da jedes der angeführten dreiwerthigen Metalle mit jedem der genannten einwerthigen einen Alaun bildet, so sieht man sofort, dass die Zahl der theoretisch zu erwartenden Alaune eine beträchtliche sein muss, dass aber andererseits ein Alaun das Metall Aluminium gar nicht zu enthalten braucht, dass dasselbe vielmehr durch Eisen oder Chrom ersetzt sein kann.

Es folgen hier einige Alaunformeln, an deren Hand sich die sämmtlichen Alaune leicht construiren lassen:

Aluminium-Kalium-Alaun.

Chrom-Ammonium-Alaun.

Eisen-Natrium-Alaun.

Bezüglich der Nomenklatur hat sich folgender Gebrauch eingebürgert: Wird durch den Namen kein bestimmtes dreiwerthiges Metall angegeben, so nimmt man an, das in der Verbindung vorhandene dreiwerthige Metall sei Aluminium. Falls dies nicht zutrifft, so muss in dem Namen angegeben werden, durch welches Metall das Aluminium ersetzt ist. Kali-Alaun, Ammoniak-Alaun sind stets Thonerde-Alaune: Eisen-Ammonium-Alaun und Chromkalium-Alaun dagegen enthalten kein Aluminium, sondern an dessen Stelle Eisen bez. Chrom.

---

[1]) Der Einfachheit wegen ziehen wir hier die sog. halbirte Alaunformel vor.

Allen Alaunen ist gemeinsam, dass sie in der Form des Oktaëder's krystallisiren. Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie mit Zugrundelegung der Formel[1]) $\overset{III}{M}.\ \overset{I}{M}.\ (SO_4)_2$ mit 12 Mol. H_2O krystallisiren. — Sie krystallisiren ferner aber auch durcheinander, d. h. bringt man einen Alaunkrystall A in Lösungen von Alaunen B, C, D u. s. w., so krystallisiren über denselben regelmässige Schichten von B, C, D. Da nun die Alaune sehr verschiedenartig gefärbt sind, so lassen sich auf diese Weise sehr hübsche Spielereien erzeugen.

Früher als die Kalisalze noch verhältnissmässig theuer waren, kam sehr viel Ammoniakalaun $Al(NH_4).(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ in den Handel. Seitdem die Kalisalze durch Ausbeutung der Stassfurter Salzlager wohlfeil geworden sind, liegt für die Verwendung von Ammoniakalaun eigentlich kein Grund mehr vor.

Eigenschaften des Kalialauns. Der Alaun des Handels bildet theils krystallinische Massen, theils Krystalle von oktaëdrischer oder cubischer (würfliger) Form des regulären Krystallsystems, bald mit abgestumpften Ecken und Kanten, bald in Verzerrungen, die das Oktaëder zur Grundform haben. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend, mit muschligem, glasigem Bruche. An der Luft verwittern sie nur an der Oberfläche und erscheinen dann wie mit einem weissen Staube bedeckt. Genau genommen verwittern die Kalialaunkrystalle nicht, sondern sie binden Ammoniak aus der atmosphärischen Luft und es findet an der Oberfläche der Krystalle eine schwache Thonerdeabscheidung, resp. Bildung von Ammoniumsulfat statt. Sie sind ohne Geruch und von zuerst süsslichem, hintennach herbzusammenziehendem Geschmacke. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Kalialaun ist in etwa 11 Th. Wasser von 15° löslich, in Weingeist ist er unlöslich. Bei 82° C. schmilzt er und verwandelt sich, stärker erhitzt, unter Verdampfung seines ganzen Krystallwassers in eine poröse weisse Masse. Siehe *Alumen ustum.* In der Weissglühhitze verflüchtigt sich ein Theil Schwefelsäure, und Thonerde und Kaliumsulfat bleiben als Rückstand. Alaunkrystalle der trocknen Destillation unterworfen geben als Destillat eine saure Flüssigkeit, welche aus wässriger Schwefelsäure besteht und den Alaungeist der Alchymisten darstellte.

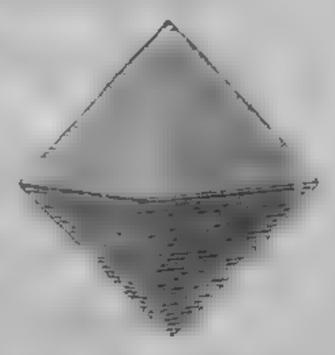


Fig. 54. Oktaëder.

Das spez. Gewicht des Kalialauns ist 1,724, das des Natronalauns 1,600 und des Ammoniakalauns 1,6225—1,627.

100 Theile Wasser lösen von $AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ nach Poggiale

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Theile	3,9	9,5	15,1	22	30,9	44,1	66,6	90,7	134,5	209,3	357,5.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Alaun vorsichtig Natronlauge, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd:

$$\underset{\text{Kalialaun}}{AlK(SO_4)_2} + \underset{\text{Natronhydrat}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Kalium-Natriumsulfat}}{KNaSO_4} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Aluminium-hydroxyd.}}{Al(OH)_3}$$

Setzt man zu diesem Gemisch Natronlauge im Ueberschusse hinzu, so geht der entstandene Niederschlag unter Bildung von Natriumaluminat wieder in Lösung:

$$\underset{\text{Aluminium-hydroxyd}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{Natronhydrat}}{3\,NaOH} = 3\,H_2O + \underset{\text{Natriumaluminat.}}{Al(ONa)_3}$$

Setzt man zu dieser Lösung jetzt Chlorammonium hinzu, so erfolgt beim Erwärmen sehr schnell, in der Kälte allmählich, wieder Ausscheidung von gallertartigem Aluminiumhydroxyd unter Entbindung von Ammoniak:

$$\begin{array}{rcl} O\,Na & Cl\,NH_3\,H & \\ Al\,O\,Na & Cl\,NH_3\,H & = 3\,NaCl + 3\,NH_3 + Al\,OH \\ O\,Na & Cl\,NH_3\,H & \end{array}$$

Natriumaluminat Chlorammonium Aluminiumhydroxyd.

[1]) An Stelle der einfachen Formel ist auch die verdoppelte Formel z. B.

$$Al_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$$

gebräuchlich, aber sehr viel weniger handlich.

Prüfung. Dass ein Thonerdesalz vorliegt, ergiebt sich aus dem eben beschriebenen Verhalten gegen Natronlauge; das Entstehen eines Niederschlages mit Weinsäure weist auf einen Gehalt an Kalisalzen (Ammoniaksalze würden einen ähnlichen Niederschlag geben) hin. Von Verunreinigungen wird auf Metalle, speziell Eisen, ferner auf Ammoniaksalze, wie folgt, geprüft:

1. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Dunkelfärbung würde auf Blei oder Kupfer hinweisen, welche von den angewendeten Gefässen herrühren, eine Ausscheidung von Schwefel könnte durch einen Gehalt an Eisenalaun bedingt sein.

2. 20 ccm der nämlichen 5 proc. Lösung dürfen durch 0,5 ccm Ferrocyankaliumlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. Die Blaufärbung würde Eisen durch Bildung von Berliner Blau anzeigen. Aus schon wiederholt angeführten Gründen ist besonders auf eine sofort eintretende Bläuung zu achten. Bei einem Kupfergehalte würde röthliche Färbung eintreten. Wenn übrigens ein Alaun diese Prüfung hält, so ist er eisenfrei, obgleich gerade Eisenalaun schwierig aus dem Kalialaun zu beseitigen ist.

3. 1 gr gepulverter Alaun darf beim Erhitzen mit 1 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge einen Geruch nach Ammoniak nicht erkennen lassen. Damit ist gesagt, dass Ammoniakalaun nicht an Stelle des Kalialauns verwendet oder in diesem enthalten sein dürfe. Unter 1 gr des gepulverten Alauns ist jedenfalls 1 gr einer gepulverten Durchschnittsprobe zu verstehen. Da das Ammoniak nur durch den Geruch festgestellt werden soll, so handelt es sich thatsächlich lediglich um eine Unterschiebung oder Untermengung von Ammoniakalaun, nicht aber um Spuren von Ammoniak, welche der Kalialaun aus der Luft angezogen hat.

Aufbewahrung. Da der Alaun an der Luft oberflächlich verwittert, so ist es räthlich, ihn in grossen verschlossenen Glashäfen aufzubewahren. In hölzernen Tonnen und Kästen wird dieses Verwittern nicht genug verhindert. Der Alaun wird in ganzen Krystallstücken und auch als Pulver, welches in einem steinernen (nicht metallenen) Mörser erzeugt ist, aufbewahrt. Als Aufbewahrungsgefässe des Alaunpulvers dienen dicht geschlossene, die ammoniakalische Luft abhaltende Glasgefässe.

Wirkung und Anwendung. Alaun wirkt desinficirend, in Substanz auf Schleimhäuten und Wundflächen ätzend. In verdünnter Lösung wirkt er äusserlich und innerlich adstringirend, daher sekretionsbeschränkend und blutstillend. Längere Zeit hindurch innerlich selbst in kleinen Dosen gegeben stört er die Verdauung und erzeugt Verstopfung. — **Alaun fällt Eiweiss und Leim.**

Man wendet daher Alaun an: Aeusserlich als Stypticum bei Blutungen, als sekretionsbeschränkendes Mittel bei katarrhalischen Schleimhautaffektionen (weisser Fluss, Tripper, Augen-, Kehlkopfentzündungen), skorbutischen Geschwüren, Fussschweissen, als Aetzmittel bei sog. wildem Fleisch. Innerlich gegen Diarrhöen, Magen- und Darmblutungen.

Unverträglich mit Alaun sind alle Gerbstoff enthaltenden Substanzen, z. B. Chinarindenabkochungen, ferner die Carbonate der Alkalien, Quecksilbersalze, Bleisalze und Bleisalzmischungen, Brechweinstein.

In der Technik dient er als Beizmittel, z. B. in der Färberei und Kattundruckerei, indem die in ihm enthaltene Thonerde die Eigenschaft besitzt, die Verbindung des Farbstoffs mit der Zeugfaser zu vermitteln. Die Thonerde verbindet sich mit Farbstoffen, worauf die Darstellung der Lackfarben beruht. Für zarte Farben muss er dann möglichst eisenfrei sein. Ferner braucht man den Alaun in der Weissgerberei, wo er mit Kochsalz gemischt in Anwendung kommt, dann als Zusatz zu Leimlösung und Stärkekleister, um diese Substanzen vor Schimmel und Gährung zu bewahren, beim Leimen des Papiers, indem er das Fliessen der Schriftzüge auf dem Papiere verhindert, und auch zum Klären schleimiger Flüssigkeiten, geschmolzener Fette etc. Eine Auflösung von Leim und Alaun in Essig macht damit bestrichenes Holz fast unverbrennlich. In sehr kleinen Mengen schlechtem Mehle zugesetzt, bewirkt er eine grössere Weisse und Lockerheit des daraus gebackenen Brotes.

Alumen saccharatum ist ein Pulvergemisch aus gleichen Theilen Alaun und Zucker.

Alumen kinosatum ist ein Pulvergemisch aus 2 Th. Alaun und 1 Th. Kino.

Alumen draconisatum ist ein Pulvergemisch aus 2 Th. Alaun und 1 Th. Sanguis Draconis.

Cataplasma aluminatum, alaunisirtes Eiweiss, dieses bei Decubitus, schwärenden Frostbeulen, eiternden Hautwunden, Brandwunden vorzüglich heilende Mittel, wird aus 5 gr sehr feinem Alaunpulver und dem Eiweiss aus 3 Hühnereiern durch Mischen und Schlagen bereitet, so dass eine schaumähnliche Masse entsteht.

Neutraler Alaun. Setzt man zu einer Alaunlösung ein Alkali, so entsteht ein Niederschlag, der zunächst verschwindet. Setzt man allmählich so viel Alkali hinzu, dass gerade ein bleibender Niederschlag entsteht, so hat man eine Lösung von neutralem oder basischem Alaun. In dieser Lösung ist ausser Kaliumsulfat das basische Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 . Al_2(OH)_6$ enthalten. Da etwa gegenwärtiges Eisen in den eben erwähnten Niederschlag geht, die Lösung also eisenfrei ist, so werden Lösungen von sog. neutralem Alaun namentlich in der Technik (Färberei) verwendet.

Alumen cubicum seu romanum, cubischer oder römischer Alaun, Würfel-Alaun. Ist bisweilen dem aus Italien und Ungarn kommenden oktaëdrischen Alaun untermengt. Krystallisirt in Würfeln, ist aber von der nämlichen Zusammensetzung wie der oktaëdrische Alaun. Man kann ihn nachbilden, indem man eine, wenig neutralen Alaun enthaltende Alaunlösung der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Alumen concentratum ist gleichbedeutend mit *Aluminium sulfuricum* s. d.

Alumen plumosum = Asbest, Amianth, Federalaun, ist im Wesentlichen kieselsaures Magnesium.

Alumen ustum.

Gebrannter Kali-Alaun; Gebrannter Alaun; Entwässerter Alaun; Alumen ustum; Alumen exsiccatum; Alumen deshydratum; Alun desséché; Alun brûlé; Alun calciné; Burnt Alum; Dried Alum.

Weisses Pulver, welches beim gelinden Glühen nicht mehr als 10 von 100 Theilen an Gewicht verlieren darf und sich langsam in 30 Theilen Wasser fast vollständig auflösen muss.

Die Lösung zeige die Reaktionen des Kali-Alauns.

Geschichtliches. Bereits im 8. Jahrhunderte beschrieb Geber das Brennen des Alauns. Als Alumen ustum war noch in der Pharm. Germ. ed. I. ein aus Alaun durch wirkliches Brennen erzeugtes Präparat offizinell. Die Pharm. Germ. II. liess nach einer besonders aufgeführten Vorschrift das Alumen ustum durch Austrocknen darstellen. Das Arzneibuch äussert sich über die Darstellungsweise nicht, sondern stellt nur bestimmte Forderungen an die Beschaffenheit des sog. gebrannten Alauns. Der Name „gebrannter Alaun“ ist unzutreffend und unzweckmässig. Abgesehen davon, dass auch andere entwässerte Salze z. B. Natrium carbonicum sicc. u. s. w. nicht als gebranntes Natriumcarbonat u. s. w. bezeichnet werden, fällt hier noch der Umstand in's Gewicht, dass man im praktischen Leben unter dem Namen „Gebrannter Alaun“ thatsächlich ein durch Brennen von Alaun erhaltenes Produkt versteht.

Darstellung. Der krystallisirte Kali-Alaun enthält 45,5 Proc. Krystallwasser. Wird Kali-Alaun erhitzt, so schmilzt er bei 80 bis 90°, bei 115° C. geräth die Masse in's Wallen, Wasser verdampft, sie wird dickflüssig und bei 300—350° verliert sie ihren letzten Krystallwasserrest, welcher in Dampf übergehend die Masse schwammig-porös aufbläht. Wird diese Temperatur überschritten, so entweicht etwas Schwefelsäure und es hinterbleibt ein basischer Alaun.

Um ein möglichst gleichmässiges, den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes Präparat zu erlangen, nimmt man die Darstellung nach der von Pharm. Germ. II. gegebenen Anweisung vor:

1 kg Alaunpulver, aus möglichst farblosen (eisenfreien) Alaunkrystallen dargestellt, trockne man, in dünnen Schichten ausgebreitet, so lange bei etwa 50° C., also im Trockenschranke, bis der Rückstand etwa 700 gr wiegt. Alsdann bringe man das nunmehr zum Theil entwässerte Alaunpulver in eine tarirte Porzellanschale und erhitze diese im Sandbade, unter beständigem Umrühren bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur so lange, bis der Rückstand etwa 550 gr wiegt. Man zerreibt denselben

alsdann in einem warmen Porzellanmörser und füllt das noch warme Pulver alsbald in trockene, gut zu verschliessende Gläser ab.

Ein nach dieser Vorschrift dargestellter gebrannter Alaun ist seiner chemischen Zusammensetzung nach lediglich entwässerter Kalialaun von der Formel $AlK.(SO_4)_2$. — Der wirklich gebrannte Alaun ist in nachstehend beschriebener Weise zu erhalten und besteht — da bei höherer Temperatur das Aluminiumsulfat Schwefelsäureanhydrid abgiebt $Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3SO_3$ — aus entwässertem Kalialaun der vorher angegebenen Zusammensetzung und wechselnden Mengen Aluminiumoxyd Al_2O_3 und Kaliumsulfat K_2SO_4.

Man beschicke einen thönernen Tiegel oder Topf etwa zu $^1/_{20}$ seines Inhaltes mit Kali-Alaun und setze alsdann das Gefäss in ein Kohlenfeuer ein. Der Alaun schmilzt zunächst (bei 92°), dann giebt er (bei 115°) sein Krystallwasser zum grössten Theile ab. Die geschmolzene Masse nimmt allmählich ein Aussehen wie heisse Glycerinsalbe an und schäumt sehr stark durch das Entweichen der Wasserdämpfe. Wenn die Dampfblasenbildung zu stark wird, so durchsticht man die Blasen mit einem Spatel aus Glas oder Porzellan. Allmählich wird die Masse vom Boden aus undurchsichtig und fest. Wenn die obere Schicht nur noch an einzelnen Stellen ein glasiges Aussehen zeigt, unterbricht man die Operation und löst die Massen von den Gefässwandungen ab. Wenn das Erhitzen mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt wurde, so hat auch dieser gebrannte Alaun die Zusammensetzung $AlK(SO_4)_2$. In der Regel aber ist trotz aller Vorsicht die Erhitzung am Boden des Gefässes so weit gegangen, dass etwas Schwefelsäure verflüchtigt und Aluminiumoxyd gebildet wurde.

Eigenschaften. Der gebrannte (entwässerte) Kali-Alaun des Arzneibuches ist, wie schon bemerkt, nur entwässerter Kali-Alaun. Von dem lediglich durch Zerkleinern des krystallisirten Kali-Alauns dargestellten Alaunpulver unterscheidet er sich dadurch, dass er ein lockeres, spezifisch leichtes Pulver darstellt, erheblich schwerer in Wasser löslich ist und bedeutend milder schmeckt als dieses.

Prüfung. Es sei ein spez. leichtes, lockeres, weisses Pulver. Röthliche Färbung würde auf Eisengehalt schliessen lassen. Es löse sich in 30 Th. Wasser fast vollständig auf. Die Auflösung geht sehr langsam vor sich; ungelöst würde Aluminiumoxyd bleiben, welches durch Anwendung zu starker Hitze beim Entwässern entstanden sein dürfte. Ein geringer, unlöslicher Rückstand ist als zulässig erachtet worden. — Erhitzt man 2 gr gebrannten Alaun in einem Tiegel aus Platin oder Porzellan bis zu sehr gelinder Gluth (sehr dunkler Rothgluth), so dürfen nicht mehr als 0,2 gr Wasser entweichen, andern Falles würde das Präparat nicht genügend entwässert sein. Durch die Zulassung von 10% Wasser ist dem Umstande Rechnung getragen, dass der entwässerte Alaun aus der Luft allmählich wieder Feuchtigkeit anzieht. Eine sehr gelinde Gluth beim Erhitzen ist deshalb innezuhalten, weil bei stärkerem Erhitzen auch Schwefelsäureanhydrid entweicht, welches unter Umständen als Wasser in Rechnung gestellt werden könnte. Im Uebrigen soll der gebrannte Alaun die nämliche Reinheit wie der Kali-Alaun (s. Alumen) besitzen. Bei den Prüfungen nehme man nur halb so concentrirte Lösungen, wie sie bei Alumen vorgeschrieben sind.

Aufbewahrung. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften werde der gebrannte Kali-Alaun in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Anwendung. Der Eigenschaft, nur langsam in Wasser löslich zu sein, verdankt der gebrannte Alaun die Anwendung als allmählich wirkendes styptisches Aetzmittel. Zu feinem Pulver zerrieben wendet man ihn als Streupulver bei Blutungen, wunden Brustwarzen, bei Wunden mit schwammigem Fleische, ferner in Zahnpulvern, Augenpulvern, Schnupfpulvern, zum Einblasen in Schlund und Kehlkopf (bei Croup) an.

Die Destillateure benutzen gebrannten Alaun zum Klären trüber Liköre. Zu diesem Zwecke gebe man nur wirklich gebrannten Alaun ab, denn die klärenden Eigenschaften dieses Alauns sind zum Theil auf die durch seine poröse Beschaffenheit zu erklärende Flächenanziehung, zum Theil auf den Gehalt an Thonerde zurückzuführen. Für gefärbte Flüssigkeiten eignet sich gebrannter Alaun als Klärmittel nicht.

Aluminium sulfuricum.

Rohes Aluminiumsulfat; rohe schwefelsaure Thonerde; concentrirter Alaun; Alumina sulfurica cruda; Alumen concentratum; Argilla sulfurica; Sulfate d'alumine; Sulphate of alumina; Tersulphate of alumina.

Weisse, krystallinische Stücke, welche sich in 1,2 Theilen kaltem, weit leichter in heissem Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist von saurer Reaktion und von saurem, zusammenziehendem Geschmacke; sie giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen und mit Natronlauge einen farblosen, gallertartigen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag, der sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder ausscheidet.

Die filtrirte wässerige Lösung (1 = 10) sei farblos und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch auf Zusatz einer gleichen Menge Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt. — 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

Geschichtliches. Nachdem man vor etwa 40 Jahren erkannt hatte, dass der technisch wesentliche Bestandtheil des Alauns das Aluminiumsulfat sei, suchte man dieses im Grossen darzustellen und in die Färbereien, Gerbereien und Papierfabriken einzuführen. Als sehr bequeme Materialien hierfür lagen Kryolith und Bauxit vor.

Unter dem Namen *Alumcakes* (Alaunkuchen) kam ein in Kuchenform gebrachtes Gemisch aus Aluminiumsulfat und Kieselsäure in den Handel, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf weissen Thon (Aluminiumsilicat) erzeugt wurde. Als *Aluminaalum* (Thonerde-Alaun) wurde ein Gemisch von Thonerdesulfat und Kali-Alaun benutzt, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alunit erhalten wurde. Gegenwärtig wird Aluminiumsulfat im Zustande technischer Reinheit zu wohlfeilem Preise dargestellt und — seines höheren Thonerdegehaltes wegen — als „concentrirter Alaun“ bezeichnet. Natürlich kommt das kryst. Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ übrigens als Keramohalit = Haarsalz als Verwitterungsprodukt von Alaunerzen in vulkanischen Gegenden vor.

Handelssorten. Im Handel kennt man ein *Aluminium sulfuricum*, *dopp. raffinirt*, *eisenfrei* (kg = 20—30 Pfg.), welches krystallinische Kuchen oder Stücke, und ein *Aluminium sulfuricum purissimum* (kg = 4 Mk.), welches sehr rein ist und lose Krystalle bildet. Das Arzneibuch hat der Beschreibung nach eine verhältnissmässig reine technische Sorte, das raffinirte Aluminiumsulfat, aufgenommen.

Darstellung. Das in der Technik verwendete Aluminiumsulfat wird aus sehr verschiedenen Materialien gewonnen, z. B. aus Thon, Bauxit, Kryolith. Das zur pharmazeutischen Verwendung gelangende Produkt wird gegenwärtig ausschliesslich aus dem bei verschiedenen Industriezweigen abfallenden Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) dargestellt.

1. Möglichst eisenfreier Porzellanthon (Aluminiumsilicat) wird in Gefässen, welche mit Blei ausgefüttert sind, mittelst Schwefelsäure von 60° Bé. (Kammersäure) behandelt. Unter freiwilliger Erwärmung bildet sich lösliches Aluminiumsulfat, während Kieselsäure abgeschieden wird. Aus der geklärten Lauge wird das Eisen durch Ferrocyankalium als Berlinerblau gefällt und die völlig geklärte, von Eisen befreite Lauge so lange eingedampft, bis sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

2. Aus Kryolith wird nach dem bei Natrium carbonicum (s. d.) beschriebe-

nen Verfahren Thonerdehydrat dargestellt und dieses auf Aluminiumsulfat verarbeitet. s. No. 4.

3. Bauxit (ein aus Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser bestehendes Mineral) wird mit Soda oder mit Natriumsulfat und Kohle aufgeschlossen. Dem Reaktionsprodukt entzieht man durch Wasser das gebildete Natriumaluminat und fällt aus diesem durch Einwirkung von Kohlensäure Aluminiumhydroxyd.

4. Das auf irgend eine Weise dargestellte Thonerdehydrat ($Al_2(OH)_6$) wird in Schwefelsäure von 60° Bé. gelöst, wobei man dafür sorgt, dass etwas Thonerdehydrat im Ueberschusse bleibt, und die geklärte Lösung in Bleipfannen so lange eingedampft, bis eine gezogene Probe beim Erkalten sofort zu einer Krystallmasse erstarrt.

Zur Darstellung von reinem Aluminiumsulfat beschafft man sich zunächst ein reines Aluminiumhydroxyd durch Fällen einer Lösung von eisenfreiem Kali-Alaun durch Ammoniakflüssigkeit. Alsdann löst man das Aluminiumhydroxyd in conc. Schwefelsäure, welche mit 2 Th. Wasser verdünnt ist, unter Erwärmen und Zusatz eines Ueberschusses des Aluminiumhydroxyds. Die warme Lösung wird filtrirt und durch Abdampfen eingeengt, bis ein herausgenommener Tropfen auf Glas gesetzt zu einer harten trocknen Masse erstarrt. Dann lässt man erkalten, wobei man jedoch wiederholt umrührt, und bringt die erkaltete Masse in gut schliessende Glasgefässe.

Man kann auch die durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung mit dem $1^1/_2$-fachen Vol. Weingeist mischen, nach einigen Stunden die ausgeschiedene Salzmasse in ein leinenes Colatorium bringen, ausdrücken, zerbröckeln und an einem lauwarmen Orte übertrocknen.

Der chemische Vorgang ist in allen Fällen der gleiche: Aluminiumoxyd (oder -hydroxyd) vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Aluminiumsulfat:

1.	Al_2O_3	+	$3[H_2SO_4]$	=	$3H_2O$	+ $Al_2(SO_4)_3$
	Aluminiumoxyd		Schwefelsäure			Aluminiumsulfat
2.	$Al_2(OH)_6$	+	$3[H_2SO_4]$	=	$6H_2O$	+ $Al_2(SO_4)_3$
	Aluminiumhydroxyd		Schwefelsäure			Aluminiumsulfat.

Eigenschaften. Das rohe Aluminiumsulfat in viereckigen Tafeln oder Stücken, bestehend aus weissen krystallinischen Conglomeraten, ist löslich in höchstens 2 Th. Wasser von 15° C., sehr viel leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform etc., von saurem, zusammenziehendem Geschmacke und von saurer Reaktion. Es ist nur hygroskopisch, wenn es freie Schwefelsäure enthält. Seine Lösung giebt mit Baryumsalzlösung versetzt einen weissen Niederschlag (Baryumsulfat), auf Zusatz von Aetzalkalilösung einen weisslichen, gelatinösen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse der Aetzalkalilauge löslich ist.

Das rohe Aluminiumsulfat ist nicht immer von völlig gleicher Zusammensetzung. Im Allgemeinen entspricht es wohl der Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Doch enthält es stets Spuren von freier Schwefelsäure, Spuren von Eisen und einige Procente Natriumsulfat. Auf freie Schwefelsäure wird es in den Fabriken entweder durch Zink oder durch Natriumthiosulfat geprüft. Während nämlich eine Lösung des freie Schwefelsäure nicht enthaltenden Aluminiumsulfates mit metall. Zink nur äusserst geringe Wasserstoffentwickelung giebt, wird diese lebhaft bei einem Gehalte an freier Schwefelsäure. Ueber die Prüfung mit Natriumthiosulfat s. w. unten.

Das reine Aluminiumsulfat bildet entweder kleine, schuppige, weisse, atlasglänzende oder grössere bröckliche, durchscheinende Krystalle von der Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$.

Beim Erhitzen des krystallisirten Aluminiumsulfates hinterbleibt zunächst das in Wasser sehr langsam lösliche wasserfreie Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$, bei heller Rothgluth hinterbleibt fast reine Thonerde.

Prüfung. Aus der Beschreibung des Aluminiumsulfates als weisse krystallinische Stücke, deren Lösung zu filtriren ist, ergiebt sich, dass nicht das absolut reine Präparat gemeint sein kann. Als Identitätsreaktion wird, wie bei Alaun, der Nachweis der Schwefelsäure durch Baryumnitrat, derjenige von Thon-

erde durch Natronlauge und Ammoniumchlorid geführt. Von Verunreinigungen sind berücksichtigt Metalle (Blei, Kupfer), freie Schwefelsäure, Eisen.

1. Die filtrirte[1]) wässerige Lösung (1 = 10) sei farblos und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (dunkle Färbung könnte von Blei oder Kupfer herrühren), welche von den bei der Darstellung benutzten Geräthen herstammen könnte.

2. Die nämliche Lösung (1 = 10) werde auf Zusatz einer gleichen Raummenge von Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt. Die Prüfung richtet sich gegen das Vorhandensein von mehr als Spuren freier Schwefelsäure. Aluminiumsulfat, welches freie Schwefelsäure nicht enthält, wirkt nämlich nicht (oder doch erst nach 10 Minuten in sehr geringem Maasse) zersetzend auf Natriumthiosulfat ein. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure erfolgt Abscheidung von Schwefel: $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S$. Dadurch, dass die Beobachtungszeit auf 5 Minuten ausgedehnt ist, sind mehr als Spuren freier Schwefelsäure ausgeschlossen[2]). Etwa 2 Proc. freier Schwefelsäure sind durch diese Prüfung zugelassen.

3. 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Die Bläuung würde auf Bildung von Berlinerblau und damit auf einen Gehalt an Eisen zurückzuführen sein. Wenn es auch den Anschein hat, als solle durch die gewählte Fassung, welche im Gegensatz zu Alumen, wo von bläulicher Färbung die Rede ist, eine Blaufärbung als Grenze aufstellt, eine kleine Verunreinigung durch Eisen zugelassen sein, so ist doch ein diese Prüfung haltendes Präparat praktisch eisenfrei, weil bei allen Eisenreaktionen mittelst Kaliumferrocyanid in saurer Lösung lediglich die nach wenigen Augenblicken auftretende Blaufärbung maassgebend ist.

Auf Verunreinigung oder Verwechselung mit Zinksulfat ist dadurch zu prüfen, dass die mit Natronlauge bis zur Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht weisses Zinksulfid Zn S ausscheiden darf.

Aufbewahrung. In gut verschlossenen Glasgefässen bei mittlerer Temperatur, um das Anziehen von Ammoniak und das Abdunsten von Wasser zu vermeiden.

Anwendung. Das (rohe) Aluminiumsulfat wird besonders zu Injektionen für anatomische Präparate als ein die Fäulniss zurückhaltendes Mittel benutzt. In Lösung von 5—10 gr in 200 gr Wasser dient es zu Umschlägen auf Geschwürflächen und ulcerirende Wundflächen. In Lösung von 5 bis 10 gr in 250 bis 300 gr Wasser hat man es zu Vaginalinjektionen bei foetidem Ausfluss mit Erfolg benutzt. Im Ganzen lässt es sich wie der Alaun anwenden, es wirkt nur etwas milder als dieser und adstringirender als das Aluminium aceticum.

Das reine Aluminiumsulfat wendet man innerlich zu 0,6—1,2—2,0 pro die gegen typhöse Diarrhoën, bei Blutspeien, Gonorrhoe etc. an.

Liquor aluminosus benzoino-carbolisatus Brunner besteht aus 100 Th. *Liquor aluminosus benzoinatus* Mentel und 3 Th. Carbolsäure.

Diese Mentel'sche Lösung besteht aus 150 Th. rohem Aluminiumsulfat in 1350 Th. Wasser, versetzt mit 10 Th. Benzoë in 10 Th. Weingeist gelöst und mit 60 Th. kochendem Wasser gemischt. Nach 1tägiger Maceration wird filtrirt.

Das Arzneibuch hat das Aluminiumsulfat wohl nur behufs Darstellung des *Liquor Aluminii acetici* aufgenommen.

Sollte Aluminiumsulfat zum inneren Gebrauch verordnet werden, was jedoch nur selten geschehen wird, so wird man gut thun, das Aluminium sulfuricum purissimum anzuwenden und entsprechend zu berechnen.

---

[1]) Kleine Mengen Kieselsäure und Calciumsulfat bleiben ungelöst.

[2]) Pharm. Germ. II. hatte die Bestimmung vorhandener freier Schwefelsäure durch maassanalytische Bestimmung der gesammten an Thonerde gebundenen Schwefelsäure vorgeschrieben. Dieser Weg ist verlassen worden, weil er nur dann zum Ziele führt, wenn auch zugleich der Thonerdegehalt ermittelt wird.

Ammoniacum.

Ammoniakgummi; Gummi-resina ammoniacum; Gomme-résine ammoniaque; Ammoniac.

Das Gummiharz der Ammoniakdolde, *Peucedanum (Dorema) Ammoniacum*. Es besteht aus losen oder mehr oder weniger zusammenhängenden Körnern oder grösseren Klumpen von bräunlicher, auf dem frischen Bruche trübweisslicher Farbe. In der Kälte spröde, erweicht es in der Wärme, ohne klar zu schmelzen; sein Geruch ist eigenartig, der Geschmack bitter und scharf, unangenehm aromatisch.

Mit 10 Theilen Wasser gekocht, giebt Ammoniakgummi eine trübe Flüssigkeit, welche durch Eisenchloridlösung schmutzig roth-violett gefärbt wird. Ein Theil Ammoniakgummi mit drei Theilen Wasser zerrieben, bildet eine weisse Emulsion, welche durch Natronlauge gelb, dann braun wird.

Uebergiesst man Ammoniakgummi mit 3 Theilen Salzsäure, so darf sich die letztere, selbst beim Erwärmen auf 60°, nicht färben.

Will man Ammoniakgummi pulvern, so trockne man dasselbe zuvor bei höchstens 30° aus.

Geschichte. Den Alten (Dioscorides, Plinius) war ein Ammoniacum bereits bekannt, doch belegten sie mit diesem Namen das von einer Ferula-Art gelieferte afrikanische Ammoniacum (s. unten). Nach Plinius wuchs diese Pflanze in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon, wovon die Droge auch ihren Namen erhielt. Die aus Asien stammende Droge findet sich zuerst erwähnt in der Liste derjenigen Waaren, die in Alexandrien einer Durchgangssteuer unterworfen waren, 180 n. Chr. Bei Alexander Trallianus im 6. Jahrh. n. Chr. findet sie medicinische Verwendung. Die Stammpflanze wurde 1829 von Don nach von Major Wright bei Jezdechast gesammelten Exemplaren beschrieben.

Das oben erwähnte afrikanische Ammoniacum oder Fasoy stammt von Ferula Tingitana L. Es gelangt selten in den europäischen Handel. Es enthält nach Moss (1873) 67,8 Proc. Harz, 9 Proc. Gummi, 18,9 Proc. Bassorin und Unlösliches, 4,3 Proc. ätherisches Oel und Wasser. Goldschmidt (1878) erhielt nach dem Schmelzen mit Aetzkali Resorcin und eine krystallisirte Säure $C_{10}H_{10}O_6$. Nach Hirschsohn (1876) enthält es Umbelliferon.

Abstammung. *Dorema Ammoniacum* Don (Fig. 55), eine bis 2,50 m hohe, zu den Umbelliferae, Unterfamilie der Peucedaneae, gehörige Pflanze, ist in den Wüsten zwischen den grossen west-asiatischen Salzseen und Nordindien (zwischen Jezdechast und Aminabad, zwischen Dschang-Darja und Kuwan, sowie bei Tabbas) heimisch. Sie enthält in allen Theilen, besonders reichlich in der Wurzel, das Ammoniakgummi in ansehnlichen (in der Wurzel 0,24 mm) schizogenen Milchsaftbehältern[1]). Oft zersprengt der Milchsaft die Wände des Behälters und fliesst dann in das umgebende Parenchymgewebe und bahnt sich auch oft einen Weg nach aussen, oder dieser Weg wird ihm durch nagende Insekten geöffnet. Eine absichtliche Verletzung der Pflanze behufs Gewinnung des Ammoniaks findet nicht statt. — Im Lande selbst gesammeltes Ammoniacum gelangt

---

[1]) Die Pflanzensecrete, von denen eine sehr grosse Anzahl pharmazeutische und technische Verwendung finden, sind in den meisten Fällen aus dem Stoffwechsel der Pflanze ausgeschieden. Sie werden in besonderen Zellen oder Zellcomplexen angesammelt. Man unterscheidet: 1. Drüsen, das sind Haargebilde oder sonst differente Theile der Epidermis. In solchen Drüsen abgeschiedene Secrete sind z. B. die grosse Mehrzahl der ätherischen Oele, ferner gehören dahin Kamala

Licht in den Handel, sondern man sammelt die ganzen Pflanzen zur Zeit der Fruchtreife und bringt sie nach Bombay, wo man die Droge von den Pflanzen ablöst und über London in den Handel bringt.

Handelswaare und Beschreibung. Das Ammoniacum kommt in mehreren Sorten im Handel vor:

1. Ammoniacum in Thränen oder Körnern (*Ammoniacum electum, in granis, in lacrymis*). Einzelne, hirsekorn- bis nussgrosse Körner, die aussen gelblichweiss bis blassbräunlich, innen auf flachmuscheligem Bruch bläulichweiss und wachsglänzend, in dünnen Splittern etwas durchscheinend sind. In der Kälte spröde, erweichen sie in der Hand wie Wachs. Die Bruchfläche wird nach einiger Zeit an der Luft gelblich bis bräunlich. Sind die Körner durch eine gleichförmige Zwischenmasse verklebt, so nennt man die Sorte:
2. Ammoniacum amygdaloides.
3. Ammoniacum in Kuchen (*Ammoniacum in massis seu placentis*). Bildet grosse, bis 600,0 gr schwere Klumpen von dunkler, meist brauner Farbe und trübweissem, fettglänzendem Bruch. In die dunkle, weiche, oft sogar schmierige, mit den Resten der Pflanze und mit Sand vermengte Grundmasse finden sich mehr oder weniger zahlreiche Körner, wie 1., eingesprengt.
4. Lump-Ammoniacum besteht aus zusammengeflossenen Körnern.

Den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen nur die zwei ersten Sorten.

Fig. 55. **Dorema Ammoniacum Don (nach Borszczow).**

Eigenschaften und Bestandtheile. Der Geruch ist mässig und eigenthümlich, der Geschmack etwas scharf und unangenehm bitter, anhaltend. Spez. Gew. der Körner 1,208—1,212. Asche 1,6—1,7 Proc. 1,0 Ammoniacum verbraucht zur Neutralisation 14,6—16,0 ccm $^1/_{10\,000}$ Kalilauge. Esterzahl 64,4 bis 75,7 nach Dieterich, 30,0—123,6 nach Kremel.

---

und Glandulae Lupuli. 2. Excretzellen: entweder isolirt liegende, mitten im anders gestalteten Gewebe befindliche Zellen oder in grösserer Anzahl zu Zellzügen vereinigte Zellen. Sind solche Zellen von gestreckter Gestalt, so nennt man sie „Schläuche“. Harzzellen oder Oelzellen bei Rhizoma Calami, Cubebae, Macis. Schleimzellen bei Salep, Radix Althaeae, Flores Tiliae. Gerbstoffzellen bei Fructus Ceratoniae, Cortex Quercus, Pterocarpus Marsupium. Krystallzellen bei Radix Liquiritiae, Bulbus Scillae. Ferner gehören zu den Excretzellen die den braunen Aloesaft enthaltenden Zellen der Aloeblätter. 3. Intercellulare Excretbehälter. a) Schizogene Excretbehälter entstehen durch ein Auseinanderweichen ursprünglich verbundener Zellen. In den dadurch entstehenden, zwischen den Zellen befindlichen Raum ergiessen sich die Secrete, und hierher gehören die Milchsaftschläuche der Umbelliferen, die Harzbehälter der Coniferen, die Oelbehälter der Compositen u. s. w. b) Lysigene Excretbehälter entstehen durch allmähliche Auflösung von Zellcomplexen, dahin gehören die Oellücken in der Fruchtschale der Aurantiaceen, im Holze der Copaiferaarten u. s. w. Oft werden die um einen schizogenen Excretbehälter befindlichen Zellen allmählich aufgelöst, es entsteht dann ein schizo-lysigener Excretbehälter. 4. Milchröhren. Sie durchziehen die Pflanzentheile als meist reich verzweigte, lange Röhren, die entweder aus einer einzelnen, ausserordentlich in die Länge wachsenden Zelle bestehen (ungegliederte M., z. B. bei den Euphorbiaceen), oder durch Verschmelzung einer grösseren Anzahl einzelner Zellen entstehen (gegliederte M., z. B. bei Papaver, Taraxacum u. s. w.).

Verseifungszahl 146,0 bis 180,0 nach Dieterich, 142—182 nach Kremel. (Dieterich, Helfenberger Annalen 1887. Vgl. über die Methode bei Balsam Copaivae.) Weingeist löst 65,5—81,4 Proc. (Dieterich). Liq. Kali carbonic. 4 Th. lösen 1 Th. Ammoniacum. Aethyläther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen nur wenige Procente. Mit Wasser bildet es eine weisse, emulsive Flüssigkeit. Mit Zinkstaub destillirt liefert es 20—25 Proc. rohe Destillationsprodukte. Isolirt wurden von Ciamician 1880 Meta- und Para-Xylol, Metaäthyltoluol, ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{20}$, der bei der Oxydation neben Essigsäure, und vielleicht Propionsäure, Benzoësäure lieferte, ferner ein sauerstoffhaltiges Oel, Orthoäthylphenolmethyläther, aus dem auch das entsprechende Orthoäthylphenol und in der Kalischmelze Spuren Salicylsäure erhalten wurden. — Der in Weingeist lösliche Theil des Ammoniacum entspricht nach Johnston der Formel $C_{40}H_{25}O_9$. Beim Destilliren mit Wasser liefert es ein farbloses, stark riechendes Oel, das 50,81° rechts dreht. In Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. löst es sich nach kurzem Kochen unter Bildung von Camphresinsäure, $C_{10}H_{24}O_7$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Nach Braconnot enthält es in 100 Th. etwa 70 Proc. Harz, 23 Proc. Gummi und Bassorin und 6 Proc. Wasser. Martius fand 0,4 Proc. ätherisches Oel, Flückiger $^1/_3$ Proc. Das ätherische Oel ist nicht schwefelhaltig, das Harz lässt sich in ein saures hellbraunes und ein indifferentes schwefelhaltiges zerlegen.

Die milchähnliche wässrige Lösung mit Aetznatronlauge versetzt, wird sofort gelb und geht allmählich in Braun über.

Ammoniakkörner mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färben innerhalb eines Tages die Säure dunkelblutroth, die mit der 20—30fachen Menge Wasser verdünnt, auch mit Kalilauge oder mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, keine Fluorescenz zeigt wie z. B. Galbanum, (Abwesenheit von Umbelliferon). Mit dem 3fachen Gewicht Salzsäure übergossen, darf es dieselbe auch beim Erhitzen auf 60° nicht färben (Unterschied von Galbanum).

Nach Befeuchten mit Alkohol darf es mit Salz- und Salpetersäure nicht roth oder violett werden.

Eine mit verdünnter Natronlauge bereitete wässrige oder alkalische Lösung von Ammoniacum mit einem Tropfen einer Lösung, die man durch Lösen von 30,0 gr Aetznatron in Wasser, Zusatz von 20,0 gr Brom unter Abkühlen und Verdünnen auf ein Liter herstellt, versetzt, färbt sich sofort, aber rasch verschwindend violett (Plugge's Reagens). Man kann auch an Stelle der angegebenen Lösung Natriumhypochloritlösung verwenden (Picard's Reagens).

Prüfung. Die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Reaktionen reichen aus, das Ammoniacum von anderen Gummiharzen zu unterscheiden. In zweifelhaften Fällen sind die soeben angegebenen Reaktionen heranzuziehen. Eine Prüfung auf Stärke nimmt man am sichersten unter dem Mikroskop vor, indem man am Rande des Deckglases während der Beobachtung einen Tropfen Jod-Jodkalium zufliessen lässt; die Stärkekörner färben sich blau. Oder man versetzt eine Probe mit Wasser zerriebenen Gummiharzes im Probirrohre mit Jod-Jodkalium; die blaugefärbten Stärkekörner setzen sich ab und können ihrer Menge nach annähernd geschätzt werden. Eine geringe Menge Stärke, muthmaasslich aus der Mutterpflanze stammend, ist nicht zu beanstanden. Der Gehalt an Sand und Pflanzenresten sollte nicht über 5 Proc. betragen. Es ist Ammoniacum beobachtet worden, welches grossentheils aus Kieselsteinchen oder Thonstückchen bestand, die mit gelöstem Ammoniacum überzogen waren.

Pulverung und Reinigung. Das Ammoniacum findet in den meisten Fällen nur gepulvert oder in anderer Weise gereinigt Verwendung. Das Arzneibuch schreibt vor, es vor dem Pulvern bei einer Temperatur von 30° auszutrocknen. Natürlich ist es dazu vorher in kleine Stücke zu zerschlagen. Das Austrocknen gelingt ebenfalls, wenn man das Harz nach Lehmann in kleine Stücke zerschlägt, auf Horden vertheilt, 8—14 Tage über frisch gebrannten Kalk in einen gut verschlossenen Kasten bringt. Noch die 2. Auflage der Pharmakopoe schrieb vor, das Gummiharz starker Winter-

Winterkälte anhaltend auszusetzen und, nachdem es spröde geworden, zu pulvern. — In jedem Falle hat das Pulvern und Absieben möglichst rasch zu geschehen. Die so von gröberen Unreinigkeiten befreite Droge wird in kleinen Beuteln oder Blechdosen zweckmässig über Aetzkalk auf der Materialkammer aufbewahrt; die Aufbewahrung im Keller ist zu verwerfen, da das Pulver hier leicht schimmelt.

Neben diesen Methoden haben sich andere, die bezwecken, das Gummiharz auf nassem Wege und gründlicher zu reinigen, eingeführt. Die französische Pharmakopoe lässt 1500 Th. Gummiharz in 1000 Th. heissem Wasser zertheilen, dann soviel Weingeist zusetzen, dass derselbe eine Stärke von 60 Proc. besitzt, absetzen, koliren und eindampfen, bis die Masse halberkaltet nicht mehr an den Fingern klebt.

Nach dem Verfahren von E. Dieterich werden 10 kg des Gummiharzes mit 2,5 Liter Weingeist übergossen, über Nacht stehen gelassen, durchgeknetet, auf 40° erwärmt, die Masse 3 Stunden lang mittelst einer Keule bearbeitet, der Mischung weitere 2,5 Liter Weingeist zugesetzt und die Masse durch ein feines Messingsieb getrieben. Der Rückstand auf dem Siebe wird nochmals mit 2,5 Liter Weingeist eine halbe Stunde bei gelinder Wärme angerührt und wieder durch das Sieb getrieben. Die durchgetriebene Masse wird von einem etwaigen sandigen Bodensatze abgegossen, der Weingeist im Dunstsammler bei 50° abdestillirt und das Gummiharz trocken gemacht. Ein so behandeltes Ammoniacum gab 1,3 Proc. Asche gegen 3 Proc. der gepulverten Droge.

Aufbewahrung über Aetzkalk in hölzernen Kästen auf der Materialkammer s. bei Pulverung und Reinigung.

Anwendung. Es wird selten innerlich als Auswurf beförderndes Mittel in Gaben von 0,2—0,6 gr verwendet. Trousseau und Pidoux vermochten nach 8,0 gr keine Befindensänderung zu beobachten. Aeusserlich wird es zu Pflastern häufig verwendet.

Ammonium bromatum.

Ammoniumbromid; Bromammonium; Ammonii Bromidum (Ph. Brit. et Un. St.); Brômhydrate d'ammoniaque (Ph. Gall.); Bromidum Ammonii; Brômure d'ammonium; Hydrobromate d'ammoniaque.

Weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich, beim Erhitzen flüchtig. Die wässerige Lösung färbt nach Zusatz von wenig Chlorwasser und Chloroform letzteres rothgelb und entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak.

Eine kleine Menge des zerriebenen Salzes auf Porzellan ausgebreitet, darf nach Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort gelb färben. — Die wässerige Lösung (1 = 10) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung, noch durch verdünnte Schwefelsäure verändert. — 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort geblaut werden.

10 ccm der wässerigen Lösung (3 gr = 100 ccm) des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 30,9 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Darstellung. Ammoniumbromid erhält man entweder durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Ammoniumcarbonat.

$$HBr + NH_3 = NH_4\,Br \text{ oder}$$
$$\underset{\text{Ammoniumcarbonat}}{NH_4\,H\,.\,CO_3} + NH_4\,.\,NH_2\,CO_2 + 3\,HBr = 2\,CO_2 + H_2\,O + 3\,NH_4\,Br.$$

Da aber hierzu Bromwasserstoffsäure erst dargestellt werden müsste, so ist es vortheilhafter, das Salz aus Brom und Ammoniak herzustellen und zwar in folgender Weise:

Man benutzt den auf S. 88 Fig. 21 abgebildeten Apparat, bringt in den Kolben *a* Ammoniakflüssigkeit, am besten 20 proc. (spez. Gew. 0,923), in den Scheidetrichter *b* Brom und in die Waschflasche *d* etwas Wasser, um die mit fortgerissenen Dämpfe von Bromammonium und von Ammoniak aufzufangen und zu verdichten. Nimmt man 350 Gew.-Th. Brom, so kommen in den Kolben 520—530 Gew.-Th. 20 proc. Ammoniak. Wie später begründet werden wird, ist es besser, einen geringen Ueberschuss an Ammoniak zu nehmen, als theoretisch zur Umsetzung erforderlich ist, und diesem Ueberschuss ist in den angegebenen Gewichtsverhältnissen Rechnung getragen.

Der Kolben *a* wird dann in kaltes Wasser gestellt, weil die Reaktion, namentlich anfangs, eine heftige ist und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Unter vorsichtigem Oeffnen des Glashahns von *b* lässt man jetzt tropfenweise das Brom in das Ammoniak fliessen. Jeder einfallende Tropfen bewirkt ein zischendes Geräusch, während der obere Theil des Kolbens mit weissen Dämpfen von Bromammonium erfüllt ist, die neben Ammoniakgas von dem entweichenden Stickstoff mit fortgerissen werden. Je nach dem Gasstrome in *d* regulirt man den Zufluss des Broms. Die Umsetzung vollzieht sich ganz analog derjenigen des Chlors mit Ammoniak nach der Gleichung:

$$4\,NH_3 + Br_3 = N + 3\,NH_4\,Br.$$

Hatte man auf Grund der vorstehenden Gleichung die durch diese angegebenen Gewichtsmengen von Brom und Ammoniak in Anwendung gebracht, so ist gegen das Ende der Operation, weil Entweichen von Ammoniak sich nicht vermeiden lässt, Brom im Ueberschuss vorhanden, und dieses wirkt auf das schon vorhandene Ammoniumbromid unter Bildung von Bromstickstoff, eines höchst gefährlichen, explosiven Körpers ein:

$$\underset{\text{Ammoniumbromid}}{NH_4\,Br} + 6\,Br = 4\,H\,Br + \underset{\text{Bromstickstoff.}}{N\,Br_3}$$

Ist sämmtliches Brom zu dem Inhalt des Kolbens geflossen und derselbe abgekühlt, dann wird durch den Scheidetrichter die Flüssigkeit aus *d* in den Kolben gegossen und das Ganze 2—3 Tage je nach der in Arbeit genommenen Menge, zur Seite gestellt. Sollten sich während oder nach der Operation Krystalle ausgeschieden haben, so müssen diese durch Wasserzusatz gelöst werden, damit die Zersetzung sich vollständig vollziehen kann. Ebenso muss auch darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeit farblos sei und überschüssiges Ammoniak enthält, andernfalls wird solange Ammoniak zugegeben, bis die Salzlösung stark alkalisch reagirt bez. schwach nach Ammoniak riecht.

Es bildet sich nämlich gegen das Ende der Operation, infolge der grösseren Verdünnung des Ammoniaks, eine farblose Doppelverbindung von Brombromammonium. $NH_4\,Br + x\,Br$, die zwar im trockenen Zustande wenig beständig ist, dagegen in Lösung sich längere Zeit hält. Setzt man daher zu der Ammoniumbromidlösung unmittelbar nach ihrer Herstellung verdünnte Schwefelsäure, so färbt sie sich gelb, in Folge der durch die Säure bewirkten Zersetzung des Brombromammoniums:

$$2\,NH_4\,Br\,.\,Br\,x + H_2SO_4 = Br\,x + 2\,HBr + \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{(NH_4)_2\,SO_4}$$

Die Zersetzung dieser Doppelverbindung findet auch statt durch Ammoniak bei längerer Einwirkung in verdünnter Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Bromammonium und Stickstoffentwicklung. Sobald man sich nach 2—3tägigem Stehen der Lösung durch eine Probe, die mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, überzeugte, dass keine Gelbfärbung entsteht, wird die Lösung filtrirt und nur bei Wasserbadwärme zur Trockne verdampft, weil beim Kochen Ammoniak entweicht und der Rückstand dann freie Bromwasserstoffsäure enthält. Der erhaltene Abdampfrückstand wird etwas zerrieben.

Eigenschaften. Das Ammoniumbromid des Arzneibuches ist ein weisses, krystallinisches Pulver, sobald man die Lösung desselben zur Trockne eindampfte, während man durch Krystallisation prismatische Krystalle erhält. Es löst sich in 1,5 Th. kaltem oder in 0,7 Th. heissem Wasser, in 150 Th. kaltem oder 15 Th. kochendem Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer gegen Lackmuspapier. Wie alle Ammoniumverbindungen ist das Salz in der Hitze flüchtig, zerlegt sich aber bei hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen (dissociirt) in Ammoniak und Bromwasserstoff, weshalb es nicht empfehlenswerth ist, es durch Sublimation eines Gemisches von Kaliumbromid und Ammoniumsulfat, wie dies angegeben wurde, darzustellen und zwar wegen der leichten Zersetzlichkeit der Bromwasserstoffsäure.

Zwar findet man in der bisherigen Litteratur die Angabe, dass Ammoniumbromid nicht licht- und luftbeständig sei und sich beim Aufbewahren gelblich färbe. Dies findet aber bei reinem Salz durchaus nicht statt, sondern nur dann, wenn dasselbe entweder Ammoniumbromat oder Eisen enthält. Letzteres ist öfter darin gefunden worden und zwar kommt es, wenn das Ammoniumbromid frisch bereitet ist, als Eisenbromür, $Fe\,Br_2$, vor, welches die weisse Farbe des Bromammoniums nicht sonderlich beeinträchtigt, weil es in reinem Zustande eine blassgrünliche Farbe besitzt. Beim Aufbewahren des Präparates oxydirt sich das Eisenbromür zu basischem Bromid, das intensiv gelbbraun aussieht und jetzt, je nach der Menge, das weisse Salz mehr oder minder gelb färbt. Enthielte Ammoniumbromid Ammoniumbromat, $NH_4\,BrO_3$, so kann die Gelbfärbung die Folge einer Zersetzung des letzteren durch die Kohlensäure der Luft sein. Die wässrige Lösung des Ammoniumbromids giebt, wie unter Darstellung bemerkt, beim Kochen Ammoniak ab. Nach Eder kann man, sobald ein Dampfstrom längere Zeit durch die Lösung geleitet wird, oder durch Destillation derselben, erhebliche Mengen Ammoniak verjagen, während Bromwasserstoff im Rückstande bleibt.

Nach demselben Autor enthält eine wässrige Lösung bei 15° (Chem. Centralbl. 1881, p. 196) Ammoniumbromid:

Proc.	Spez. Gew.	Proc.	Spez. Gew.
5	1,0326	20	1,1285
10	1,0652	30	1,1921
15	1,0960	41,9	1,2920

Zur Prüfung auf die Identität verfährt man nach dem Arzneibuch in folgender Weise: Man löst 0,1—0,2 gr Ammoniumbromid in 20 ccm Wasser, giebt etwa 0,5—1 ccm (10—20 Tropfen) Chlorwasser und dann etwa 5—10 ccm Chloroform zu und schüttelt. Nach dem Absetzen des Chloroforms von der wässrigen Lösung erscheint letztere mehr oder minder farblos, das Chloroform dagegen gelb bis rothgelb. Ein grosser Ueberschuss von Chlorwasser ist zu vermeiden, weil sich sonst farbloses Chlorbrom bilden würde. — Wie alle Ammoniumverbindungen entwickelt auch Bromammonium mit Aetzalkalien zusammengebracht Ammoniak. Uebergiesst man daher etwa 0,5—1 gr des Salzes mit etwa 6—8 ccm Natronlauge, so zeigt sich schon durch den Geruch, namentlich beim Erwärmen der Mischung, das in Freiheit gesetzte Ammoniak.

1. $NH_4\,Br + Cl = NH_4\,Cl + Br$
2. $NH_4\,Br + Na\,OH = Na\,Br + H_2\,O + NH_3$.

Ammoniumbromid ist wasserfrei, besitzt daher die Formel $NH_4\,Br$. Molek.-Gew. = 98. Seine Aufbewahrung erfordert keine besondere Sorgfalt, sobald man überhaupt ein den Anforderungen entsprechendes Präparat vor sich hat.

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf Farblosigkeit, Flüchtigkeit, die vorher angegebenen Identitätsreaktionen und auf Verunreinigungen.

1. Ein gefärbtes Salz ist ohne Weiteres zu verwerfen, Gelbfärbung deutet meist auf Eisengehalt, seltener auf Bromat. Ueber Prüfung auf beides s. w. u.

2. Erhitzt man 0,2—0,3 gr Ammoniumbromid auf einem Platindeckel über der freien Flamme, so darf kein Rückstand von feuerbeständigen Substanzen bemerkbar sein.

3. Zerreibt man einige Decigramme des Salzes im Porzellanmörser, tröpfelt 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure an die Wandung des Mörsers und lässt dann durch Neigen desselben die Säure zu dem weissen Pulver fliessen, so färbt sich letzteres, soweit es von der Säure benetzt wurde, sofort gelb, sobald es Ammoniumbromat enthielt, während das übrige Salz weiss bleibt.

$$2\,NH_4\,Br\,O_3 + H_2\,SO_4 = (NH_4)_2\,SO_4 + 2\,HBr\,O_3$$
$$5\,HBr + Br\,O_3\,H = 3\,H_2\,O + 3\,Br_2.$$

Durch diese Reaktion wird noch ein Gehalt von 0,02 Proc. Ammoniumbromat angezeigt. Feiner wie diese Prüfungsweise ist allerdings die folgende, nach welcher man zu der Lösung von 0,5 gr des Salzes 10—20 Tropfen Jodzinkstärkelösung und dann etwa 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure giebt. Enthielt das Ammoniumbromid auch nur 0,004 Proc. $NH_4\,Br\,O_3$, so beobachtet man eine deutliche Blaufärbung, von Jodstärke herrührend.

Uebrigens hält sich ein bromsäurehaltiges Salz, wenn es vor Luft und Licht bewahrt wird, lange Zeit weiss.

4. Metalle, namentlich Kupfer und Blei, werden durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Kupfer würde sich auch schon durch eine blaue Farbe des Salzes kenntlich machen.

5. Ist Schwefelsäure vorhanden, dann entsteht durch Baryumnitrat in der wässrigen Lösung der bekannte weisse Niederschlag von Baryumsulfat. Und umgekehrt, würde verdünnte Schwefelsäure in der wässrigen Lösung dieselbe Reaktion erzeugen, so würde Baryum nachgewiesen sein.

Die Prüfung auf Schwefelsäure und auf Baryum hat insofern eine Berechtigung, als die Darstellung von Ammoniumbromid ausser nach der oben angegebenen Vorschrift, namentlich im Grossen, durch Wechselwirkung von Ammoniumsulfat und Baryumbromid geschieht:

$$(NH_4)_2\,SO_4 + Ba\,Br_2 = Ba\,SO_4 + 2\,NH_4\,Br.$$

War in dem einen oder dem anderen Falle ein Ueberschuss von Ammoniumsulfat oder Baryumbromid angewendet worden, so würde dies in der vom Arzneibuch angegebenen Weise festgestellt werden.

6. Auf Eisen soll mittels Kaliumferrocyanid geprüft werden.

Wie bereits vorher bemerkt wurde, kann auch ein weisses Präparat eisenhaltig sein, weil das Eisen als Bromür darin vorhanden ist, welches mit Kaliumferrocyanid einen nicht besonders hervortretenden weissen Niederschlag giebt. Um die Reaktion deutlicher zu machen, ist die Oxydation des Eisens erforderlich. Zu diesem Zweck werden der Lösung von 1 gr Ammoniumbromid in 19—20 ccm Wasser etwa 10 Tropfen Salpetersäure zugesetzt und nach dem Aufkochen der Mischung 0,5 ccm Kaliumferrocyanid zugefügt. War Eisen zugegen, so erscheint die Flüssigkeit blau bis grün (Mischfarbe von der gelben Farbe des Reagens mit Berlinerblau). Die Grünfärbung, also Spuren von Eisen, lässt das Arzneibuch nach dem Wortlaut des Textes zu.

7. Da das käufliche Brom stets mehr oder minder chlorhaltig ist, so ist im Ammoniumbromid ein Gehalt von 1,34 Proc. Chlorammonium gestattet. Die Bestimmung geschieht maassanalytisch mittels $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm 0,0098 $NH_4\,Br$ oder 0,00534 $NH_4\,Cl$ entspricht. Mithin werden zur Fällung von 0,3 gr $NH_4\,Br$ 30,7 ccm, von 0,3 gr $NH_4\,Cl$ dagegen 56,18 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung gebraucht. Oder zu

0,296 gr $NH_4\,Br$	30,16 ccm	$^1/_{10}$	Normal-Silberlösung		
0,004 gr $NH_4\,Cl$	,074	„	„	„	„
0,300 gr Salzmischung	30,90	„	„	„	„

Die titrimetrische Bestimmung beruht darauf, dass in Lösungen, welche Chloride, Bromide, Jodide oder Cyanide enthalten, die Bildung von braunrothem Silberchromat erst dann erfolgt, wenn die genannten Halogene, ebenso Cyan, vollständig an Silber gebunden sind.

Zur Ausführung der Bestimmung zerreibt man etwa 4 gr Bromammonium zu feinem Pulver und trocknet dasselbe 1—2 Stunden im Porzellanschälchen bei 110—115° im Luftbade. Von diesem Pulver werden 3 gr, genau abgewogen, in einen Maasskolben gebracht und nach erfolgter Lösung zu 100 ccm aufgefüllt. Von der erhaltenen Lösung pipettirt man 10 ccm in ein Becherglas ab, verdünnt mit ungefähr 25—30 ccm Wasser, setzt 5—10 Tropfen Kaliumchromat zu und lässt so viel $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit dauernd bräunlichroth durch $Ag_2 Cr O_4$ gefärbt bleibt.

Wurden bis zum Eintritt der Endreaktion mehr als 30,9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung verbraucht, dann ist mehr als die zulässige Menge Chloride vorhanden und das Salz zu beanstanden. Träte der Fall ein, dass weniger als 30,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung erfordert würden, dann könnte dies von einem Jodgehalt herrühren.

8. Um eine Beimischung von Jodammonium, die allerdings wohl nur in seltenen Fällen vorkommen dürfte und welches mit der Zeit wegen seiner leichten Zersetzbarkeit das Ammoniumbromid ebenfalls gelb färben würde, zu ermitteln, löst man 1 gr Ammoniumbromid in etwa 20 ccm Wasser, setzt 1 Tropfen Ferrichloridlösung und 10 ccm Chloroform zu. Ist Jod vorhanden, so färbt sich das Chloroform nach dem Schütteln violettroth.

Anwendung. Die therapeutische Wirkung des Ammoniumbromids ist der des Kaliumbromids gleich oder doch ähnlich. Man gebraucht es gegen Keuchhusten und Affektionen des Nervensystems in Gaben von 0,3—0,8 gr pro dosi, für Kinder zu 0,1—0,4 gr.

In der Photographie benutzt man das Salz, um die Platten für das Silberbad vorzubereiten.

Ammonium carbonicum.

Ammoniumcarbonat; Ammoncarbonat; kohlensaures Ammon; flüchtiges Laugensalz; Riechsalz; Volksnamen: Hirschhornsalz und flüchtiges Salz; Ammoniumsesquicarbonat; Carbonas Ammonii Brit. et Un. St.; Carbonate (sesqui-) d'ammoniaque Gall.; Sel volatil d'Angleterre.

Farblose, dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche, mit Säuren aufbrausend, an der Luft verwitternd, häufig an der Oberfläche mit einem weissen Pulver bedeckt.

Ammoniumcarbonat ist in der Wärme flüchtig und in etwa 5 Theilen Wasser langsam, aber vollständig löslich.

Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit Silbernitratlösung im Ueberschusse versetzt, darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder gebräunt, noch innerhalb 2 Minuten mehr als opalisirend getrübt werden.

1 g des Salzes, mit Salpetersäure übersättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen farblosen, beim weiteren Erhitzen flüchtigen Rückstand geben.

Geschichtliches. Im 13. Jahrh. soll Raimund Lullus bereits durch Destillation von gefaultem Harn einen *Spiritus urinae* dargestellt haben, dessen Hauptbestandtheil wohl Ammoncarbonat gewesen ist. Die Darstellung des Salzes in fester Form durch Sublimation von Salmiak mit Potasche wird Basilius Valentinus (15. Jahrh.) zugeschrieben.

Aber noch lange nachher glaubte man, dass das aus den verschiedenen Substanzen dargestellte flüchtige Laugensalz verschiedene medizinische Eigenschaften habe. So z. B. wurden gegen das Ende des 17. Jahrh. englische Tropfen zu hohem Preise verkauft, die nichts weiter als mit einem ätherischen Oel gemischtes Ammoniumcarbonat waren. Dabei behauptete man, man erhalte das darin enthaltene flüchtige Alkali dadurch, dass man 5 Pfund Hirnschädel eines Gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je 2 Pfund getrockneten Vipern, Hirschhorn (daher der Name Hirschhornsalz) und Elfenbein destillire.

Richtigere Ansichten über diesen Gegenstand wurden gegen die Mitte des 18. Jahrh. allgemeiner, nachdem Dossie (1758) nachgewiesen, dass alle thierischen Substanzen ein gleich gutes, flüchtiges Laugensalz geben.

Darstellung. Dieselbe geschah früher durch trockne Destillation von Knochen, Horn und Klauen. Dabei fällt ein wässriges, alkalisch reagirendes und ein theerartiges Destillat ab. Das letztere, als Thieröl, *Oleum animale foetidum* bekannt, wird z. Z. hauptsächlich auf die zur Denaturirung von Branntwein benutzten Pyridinbasen verarbeitet. Das wässrige Destillat enthält ausser Brenzprodukten Ammoniumcarbonat und war als *Liquor Ammonii pyro-oleosus* bis zur Hälfte dieses Jahrhunderts offizinell. Durch Abdampfen des Destillates und mehrmalige Sublimation des Rückstandes mit Kohle erhielt man das ebenfalls in Apotheken gebräuchiche *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* s. *Sal cornu cervi*. Dasselbe besass eine gelblich braune Farbe und einen widerlich empyreumatischen Geruch. Ueber die abgeänderte Darstellungsweise des brenzlichen Ammoniumcarbonats s. w. u.

Die weitaus grösste Menge Ammoniumcarbonat wird aus den bei der Gas- und Koksfabrikation abfallenden Ammoniumsalzen, dem Ammoniumchlorid (Salmiak) und dem Ammoniumsulfat dargestellt. Ein inniges Gemisch aus 4 Th. Ammoniumchlorid oder -sulfat mit 4 Th. Kreide (Calciumcarbonat) und 1 Th. Holzkohlenpulver wird in eiserne Retorten gefüllt, die mit Kammern in Verbindung stehen, in denen sich das beim Erhitzen der Retorten bis zu schwacher Rothgluth ausgetriebene Ammoniumcarbonat verdichtet. Calciumchlorid oder Calciumsulfat bleiben im Rückstande:

$$4\,NH_4Cl + 2\,CaCO_3 = NH_3 + H_2O + CO{<}^{OH}_{ONH_4} \cdot CO{<}^{NH_2}_{ONH_4} + 2\,CaCl_2$$

Ammonium-chlorid	Calcium-carbonat	Ammoniak	kohlensaures Ammonium (käufliches Salz)	Calcium-chlorid.

Gleichzeitig entweichendes Ammoniak wird entweder in Wasser oder verd. Schwefelsäure geleitet und dann weiter verarbeitet. In einzelnen Fabriken nimmt man auch statt des Calciumcarbonats Baryumcarbonat (Witherit) und verarbeitet den hinterbleibenden Rückstand auf reines Baryumchlorid, $BaCl_2$.

Das durch Sublimation erhaltene Salz wird behufs Reinigung in cylindrischen, gusseisernen Retorten der Resublimation unterworfen. Die Verdichtung der entweichenden Dämpfe geschieht dann in bleiernen, durch Wasser abgekühlten, cylindrischen oder viereckigen Behältern.

Chemie. Früher glaubte man, das käufliche Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz) sei hinsichtlich seiner Zusammensetzung Ammoniumsesquicarbonat, bestehend aus 2 Mol. Ammoniumbicarbonat und 1 Mol. carbaminsaurem Ammon (Ammoniumcarbaminat),

$$2\,CO{<}^{OH}_{ONH_4} + CO{<}^{NH_2}_{ONH_4},$$

Ammoniumbicarbonat Ammoniumcarbaminat

bis H. Vogler 1878 nachwies, dass es nicht aus 2, sondern aus 1 Mol. Ammoniumbicarbonat mit 1 Mol. Ammoniumcarbaminat zusammengesetzt sei =

$$CO<^{OH}_{ONH_4} \cdot CO<^{NH_2}_{ONH_4} \text{ oder } C_2H_{11}N_3O_5.$$

Treffen Kohlensäure und Ammoniak im trockenen Zustande zusammen, so bildet sich eine weisse krystallinische Masse von carbaminsaurem Ammon (Ammoniumcarbaminat),

$$2\,NH_3 + CO_2 = CO<^{NH_2}_{ONH_4}.$$

eine Verbindung, die durch Feuchtigkeit bez. Wasser leicht in neutrales Ammoniumcarbonat übergeht.

$$CO<^{NH_2}_{ONH_4} + H_2O = CO<^{ONH_4}_{ONH_4}$$

neutr. Ammoniumcarbonat

Im trockenen Zustande zerfällt Ammoniumcarbaminat in seine Componenten: Ammoniak und Kohlendioxyd.

$$CO<^{NH_2}_{ONH_4} = CO_2 + 2\,NH_3$$

Das Gleiche geschieht in seiner Verbindung mit Ammoniumbicarbonat im Hirschhornsalz unter Zurücklassen des Bicarbonats.

Die Carbaminsäure $CO<^{NH_2}_{OH}$, ein Amidderivat der zweibasischen (hypothetischen) Kohlensäure, $CO<^{OH}_{OH}$, ist wie diese im freien Zustande nicht bekannt, sondern wie beim käuflichen Ammoniumcarbaminat nur in ihren Verbindungen. Behandelt man das letztgenannte Salz mit starkem Weingeist, so erhält man eine alkoholische Lösung von Ammoniumcarbaminat, während Ammoniumbicarbonat im Rückstande bleibt. Die direkte Bildung des Ammoniumcarbaminats aus Ammoniak und Kohlensäure s. o. Die Carbaminate besitzen die Eigenschaft, Erd- oder Schwermetalle nicht zu fällen, erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem die Carbaminsäure durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure übergeht.

Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140°, so entsteht durch Wasserabspaltung Harnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH_2}$.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäureester in der Kälte entstehen die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt. z. B.

$$CO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + NH_3 = CO<^{NH_2}_{OC_2H_5} + C_2H_5.OH$$

Aethylkohlensäureester — Aethyl-Urethan — Alkohol.

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt, beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff, z. B.

$$CO<^{NH_2}_{OC_2H_5} + NH_3 = CO<^{NH_2}_{NH_2} + C_2H_5.OH.$$

Neutrales Ammoniumcarbonat, $CO<^{ONH_4}_{ONH_4} + H_2O$, entsteht wie oben angegeben durch Behandeln von Ammoniumcarbaminat mit Wasser oder von Hirschhornsalz mit wenig Wasser. Die vortheilhafteste Darstellungsweise ist, Hirschhornsalz mit *Liq. Ammon. caust. triplex* zwei Stunden hindurch bei 12° zu behandeln und das zurückbleibende Pulver schnell zwischen Papier zu pressen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in Tafeln oder Prismen, die ammoniakalisch riechen, an der Luft feucht und undurchsichtig werden und schliesslich in Ammoniumbicarbonat und Wasser übergehen.

Dieses Salz eignet sich allein zum Füllen der englischen Riechfläschchen.

Ammoniumbicarbonat, $CO<^{OH}_{ONH_4}$, findet sich im Guano, zuweilen in den Reini-

gungsgefässen der Gasfabriken, entsteht entweder durch Verwittern des käuflichen Ammoniumcarbonats (Hirschhornsalzes)

$$\underset{\text{Hirschhornsalz}}{CO<^{OH}_{ONH_4} . CO<^{NH_2}_{ONH_4}} = 2\,NH_3 + CO_2 + \underset{\text{Ammoniumbicarbonat}}{CO<^{OH}_{ONH_4}},$$

oder des neutralen Ammoniumcarbonats an der Luft; ebenso wenn diese beiden Verbindungen mit Kohlendioxyd behandelt werden.

Weisses, mehliges Pulver oder rhombische Krystalle, in 15 Th. Wasser löslich, welche kühlend salzig schmecken und nicht nach Ammoniak riechen. Auf 60° erhitzt, zerfällt das Salz in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser. Erhitzt man es höher und leitet die Sublimation so, dass sich etwas Wasser verdichtet, ehe sich die Gase beim Erkalten wieder vereinigen können, so bildet sich wieder das käufliche Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz).

Eigenschaften. Das offizinelle (käufliche) Ammoniumcarbonat erscheint als farblose, harte, etwas durchscheinende, dicht faserig krystallinische Massen, die stark nach Ammoniak riechen, an der Luft aber in ein weisses, geruchloses Pulver von Ammoniumbicarbonat zerfallen (s. o. Chemie), mit dem die käufliche, Waare häufig an ihrer Oberfläche bedeckt ist. Bringt man das Salz mit Säuren zusammen, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von freigemachter Kohlensäure.

Wie alle Ammoniumverbindungen verflüchtigt sich das Salz, namentlich in der Wärme. Carbaminat entweicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während der zweite Bestandtheil, Ammoniumbicarbonat, sich erst bei 60° verflüchtigt unter Zerlegung in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser:

$$\underset{\text{Ammoniumbicarbonat}}{NH_4HCO_3} = NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Ueber die chemische Zusammensetzung des Salzes s. o. Chemie.

Das unverwitterte käufliche Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz) löst sich in etwa 5 Th. kaltem Wasser. Die Lösung enthält aber nicht die Doppelverbindung von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat, sondern ein Gemisch von Ammoniumbicarbonat und neutralem Ammoniumcarbonat (s. Chemie), weil das Carbaminat durch Wasser in neutrales Carbonat übergeführt wird. Setzt man zu der Lösung Ammoniak, so bildet sich neutrales Ammoniumcarbonat:

$$\underset{\text{Hirschhornsalz in wässriger Lösung}}{NH_4HCO_3 + (NH_4)_2CO_3} + NH_3 = 2\,\underset{\text{neutrales Ammoniumcarbonat}}{(NH_4)_2CO_3},$$

eine Mischung, die von dem Arzneibuch als Reagens aufgenommen ist. Weingeist nimmt aus dem käuflichen Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz) carbaminsaures Ammonium auf unter Zurücklassen von Ammoniumbicarbonat. Setzt man daher zu einer wässrigen Lösung des Hirschhornsalzes das 8—10fache Vol. Alkohol, so scheidet sich Ammoniumbicarbonat als weisses, krystallinisches Pulver (*Offa Helmontii*) aus, während carbaminsaures Ammon in Lösung bleibt.

Prüfung. Liegt nur ein in compakten, durchsichtigen Massen erscheinendes Präparat zur Prüfung vor, so ist eine Verunreinigung durch nicht flüchtige Substanzen, ebenso ein zu grosser Gehalt an Ammoniumbicarbonat ausgeschlossen. Die Untersuchung hierauf würde also nur in den Fällen anzustellen sein, in welchen ein Salz in kleinen Bruchstücken oder in Pulverform vorliegt. Ferner ist bei der Prüfung auch von Krusten und grösseren Bruchstücken zu beachten, dass durch Zerkleinern einer grösseren Menge eine Durchschnittsprobe genommen werde, weil die Stücke selbst nicht gleichmässig beschaffen sind und Unterschiede in der Zusammensetzung und ihrem Verhalten je nach Entnahme der Probe von den verschiedenen Stellen zeigen.

1. Auf nicht flüchtige Stoffe prüft man durch Erhitzen von etwa 0,5—1 gr in einem Schälchen im Dampfbade. Bei dieser Temperatur ist reines

Salz völlig flüchtig, während Salmiak, Ammoniumsulfat oder feuerbeständige Bestandtheile sich bei dieser Temperatur schwer oder gar nicht verflüchtigen. Bleibt nach längerem Erhitzen ein Rückstand, so ist durch Erhitzen über der Flamme zu versuchen, ob sich derselbe bei erhöhter Temperatur verflüchtigen lässt. Trifft dies nicht zu, so liegt Verunreinigung durch Calciumsalze oder andere Körper vor.

2. Im unzersetzten, d. h. nicht verwitterten Zustande löst sich Hirschhornsalz bereits in 4 Th. kaltem Wasser. Wenn das Arzneibuch für die Löslichkeit desselben einen Spielraum bis 5 Th. zulässt, so ist damit ein geringer Gehalt an Ammoniumbicarbonat, welches schwerer löslich ist (s. Chemie), gestattet. Die Prüfung auf Löslichkeit wird mit einer Probe des grob gepulverten Salzes in einem verschlossenen Glase unter bisweiligem Umschütteln angestellt. Erwärmen ist zu vermeiden, weil dabei Zersetzung stattfindet. Innerhalb 1 bis 2 Stunden muss ein Quantum von 1—2 gr gelöst sein.

Auf Blei und Calcium hat man zu prüfen, sobald die Lösung Ungelöstes absetzt oder ad 1 ein feuerbeständiger Rückstand blieb. Eine Opalescenz zeigt die wässrige Lösung stets und ist diese auch vom Arzneibuch nicht direkt verboten.

3. Zur Untersuchung auf Metalle, Schwefelsäure und Calcium wird ebenfalls eine Durchschnittsprobe von etwa 3 gr des Salzes genommen und diese mit 10 gr verdünnter Essigsäure übersättigt. Die erhaltene saure Lösung füllt man dann mit Wasser zu 60 gr auf und benutzt einen Theil (10 ccm) derselben zunächst zur Prüfung auf Metalle durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser.

Entsteht durch letzteres eine Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag, so kann dies wohl nur von Blei resp. Schwefelblei herrühren da ein Kupfergehalt sich bereits durch die blaue Färbung des Salzes kennzeichnen würde. Ein bleihaltiges Präparat ist unbedingt zurückzuweisen.

4. Ist das Hirschhornsalz schwefelsäurehaltig, was auf einen Gehalt an Ammoniumsulfat zurückzuführen ist, so entsteht in einer neuen Menge der essigsauren Lösung ad 3 durch Baryumnitrat eine Trübung oder ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat, das sich nicht in verdünnter Säure (Zusatz von Salzsäure) löst.

5. Verunreinigung mit Calcium wird in der essigsauren Lösung durch einige Tropfen Ammoniumoxalat nachgewiesen, welches in diesem Falle nach einiger Zeit einen weissen, in verdünnten Mineralsäuren löslichen Niederschlag von Calciumoxalat, $(COO)_2 Ca$, erzeugt. Calcium und Schwefelsäure sollen ebenfalls nicht vorhanden sein.

6. Zur Prüfung auf Salmiak und Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammonium), $(NH_4)_2 S_2 O_3$, eine Verunreinigung, die zeitweise beobachtet worden ist, wird eine wässrige Lösung 1 = 20 benutzt, von welcher nach pag. XI ad 8 des Arzneibuchs 10 ccm (0,5 Ammoniumcarbonat enthaltend) in Anwendung kommen. Die Probe wird nach dem Text mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt und dann mit Salpetersäure übersättigt. Erscheint dabei die Flüssigkeit weisslich getrübt, so ist eine Spur Salmiak vorhanden, die von dem Arzneibuch gestattet ist; tritt aber innerhalb 2 Minuten ein flockiger Niederschlag von Chlorsilber ein, so ist das Präparat zu beanstanden. Eine Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid, $Ag_2 S$, durch Zersetzung von Silberthiosulfat entstanden, macht das Ammoniumcarbonat verwerflich.

$$(NH_4)_2 S_2 O_3 + 2 Ag NO_3 = \underset{\text{Ammonium-nitrat}}{2 NH_4 NO_3} + \underset{\text{Silberthio-sulfat}}{Ag_2 S_2 O_3}.$$

Silberthiosulfat wird durch Salpetersäure weiterhin in $Ag_2 S + H_2 SO_4$ zersetzt.

Bei der Ausführung dieser Prüfungsweise wäre zur Erläuterung noch Folgendes zuzufügen.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat Silbernitrat, so entsteht anfangs ein rein weisser Niederschlag, der aber weiter-

hin blassgelb erscheint ($Ag_2 CO_3$). Man setzt Silbernitrat im Ueberschuss, d. h. so lange zu, bis in einer abfiltrirten Probe durch Silbernitrat keine weitere Veränderung durch Ausfallen von Silbercarbonat wahrnehmbar ist oder auf Zusatz von Salzsäure ein geringer Niederschlag von Silberchlorid entsteht. Bei Benutzung von Silbernitratlösung 1 : 19 sind, sobald 0,5 gr Ammoniumcarbonat genommen waren, 20—21 ccm Silberlösung hinreichend. Das Filtrat reagirt alkalisch.

Ist Ammoniumthiosulfat vorhanden, so erscheint der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag nicht blassgelb, sondern mehr oder minder bräunlich gefärbt. Bei Zusatz von Salpetersäure löst sich dann das abgeschiedene Silbercarbonat unter Brausen auf und erst nachdem dies vollständig geschehen, lässt sich die Anwesenheit von Chlor und Thiosulfat unter den angegebenen Erscheinungen beobachten. Die Lösung ist vorher mit Lackmuspapier zu prüfen, ob sie sauer reagirt.

7. Da das käufliche Ammoniumcarbonat ein Präparat aus Produkten der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen ist, so liegt es nahe, die Prüfung auch auf die bei jener Operation gleichzeitig auftretenden empyreumatischen Stoffe auszudehnen. Nach dem Arzneibuche wird deshalb 1 gr des Salzes mit Salpetersäure übersättigt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der aus Ammoniumnitrat bestehende Rückstand darf nicht gefärbt sein, weder gelb noch roth aussehen, was auf Verunreinigungen durch Substanzen der aromatischen Reihe hinweisen würde. Ebenso muss die trockne Salzmasse beim weiteren Erhitzen über freiem Feuer sich vollständig verflüchtigen, als Controle der Probe ad 1; jedoch ist hierbei mit Vorsicht zu verfahren, weil Nitroverbindungen, welche sich gebildet haben können, explosiv sind und beim Erhitzen verpuffen. Dasselbe geschieht, sobald Ammoniumnitrat mit oxydirbaren Substanzen zusammen erhitzt wird.

Aufbewahrung. Das Ammoniumcarbonat muss in sehr gut schliessenden Gefässen aus Glas oder Blech an einem kühlen, trocknen Orte aufbewahrt werden, weil es sich verflüchtigt und in Berührung mit Luft leicht zersetzt. Unter Entweichen von Kohlensäure und Ammoniak zerfällt Ammoniumcarbaminat (s. o.) und geruchloses Ammoniumbicarbonat bleibt als weisses, lockeres Pulver zurück. Diese Zersetzbarkeit verbietet denn auch das Vorräthighalten von abgefasstem Salz.

Um zerriebenes Ammoniumcarbonat aufzubewahren, muss dasselbe nach dem Pulvern im Porzellanmörser eine Nacht hindurch wohl bedeckt an einem kühlen Ort beiseite gestellt werden und ist erst dann in das Aufbewahrungsgefäss einzufüllen, weil frisch gepulvertes Salz, in ein fest verschlossenes Glas gebracht, zu einer festen Masse erhärtet, die sich oft nur durch Zertrümmern des Glases herausbringen lässt.

Die Salzkrusten, welche sich in den Aufbewahrungsgefässen, namentlich an den Stopfen ansetzen, sind carbaminsaures Ammonium, entstanden durch Wiedervereinigung von Kohlensäure und Ammoniak aus zersetztem Ammoniumcarbonat.

Anwendung zu therapeutischen Zwecken findet das Salz selten. Man giebt es zu 0,2—0,6 gr entweder in Lösung oder als Pulver oder in Gelatinekapseln. Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Ammoncarbonat und gepulvertem Kalk ist das englische *Smelling salt*. Mit aromatischen Stoffen zusammen dient es als Riechsalz bei Ohnmacht, hysterischen Krampfanfällen, Asthma, Epilepsie u. s. w. Kraftolfaktorien, Erfrischungsflacons, Flacons rafraichissants, sind kleine Fläschchen, halb gefüllt mit Stückchen von Ammoniumcarbonat, welche mit stärkster Ammoniakflüssigkeit befeuchtet und mit ätherischen Oelen parfümirt sind. Das Gemisch wird in die Flaschen fest eingedrückt und die leere Hälfte des Glases mit Baumwolle angefüllt. Es dient als Präservativ gegen ansteckende Krankheiten der Athmungsorgane.

Die weitaus grösste Menge Hirschhornsalz wird von Bäckern benutzt und zwar um den Teig locker zu machen (den Teig „gehen“ zu lassen). Auch macht man damit flüssige Hefe zum Backprocess wirksamer. Es ist indessen zu beachten, dass zu diesem Zwecke nur das nicht verwitterte Ammoniumcarbonat zu gebrauchen ist, weil nur dieses durch die bei dem ersten Stadium des Backprocesses gegebene Hitze verflüchtigt wird, also das Gebäck auflockert.

Verwittertes Salz lässt sich durch Sättigen mit verdünnter Essigsäure noch auf Liquor Ammonii acetici verarbeiten.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum, welches man früher direkt bei der trockenen Destillation von thierischen Abfällen (s. o.) erhielt, und das Ph. Hisp. auch noch allein zu pharmazeutischen Zwecken verwenden lässt, ist heute eine Mischung von 1 Th. Oleum animale aethereum mit 32 Th. (Ph. germ. I) gepulvertem Ammonium carbonicum. Die anfangs weisse Farbe des Gemisches geht beim Aufbewahren mehr und mehr in Braun über. Ph. Dan. lässt ein Gemisch von 29 Th. Ammonium carbonicum pulveratum und 1 Th. Oleum animale foetidum ex tempore darstellen. — Aufbewahrung wie die des offiz. Ammonium carbonicum.

Ammonium chloratum.

Salmiak; Ammoniumchlorid; Chlorammonium; Ammonum s. Ammoniacum hydrochloratum s. hydrochloricum; Hydrochloras Ammoniae; Chloruretum ammonicum; Sal ammoniacum depuratum; Muriate ou Hydrochlorate d'ammoniaque; Chlorure ammonique; Chlorure d'ammonium; Hydrochlorate or Chlorhydrate of Ammonia; Chloride of Ammonium; Muriate of Ammonia; Sal ammoniac.

Weisse, harte, faserig-krystallinische Kuchen, oder weisses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver, beim Erhitzen flüchtig, in 3 Theilen kaltem und 1 Theile siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak.

Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Ammoniumoxalatlösung oder verdünnte Schwefelsäure verändert, noch, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Eisenchloridlösung geröthet worden. — 20 ccm der gleichen wässerigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — 1 g des Salzes, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen weissen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben.

Geschichtliches. Herodot im 5. Jahrh. v. Chr. spricht bereits von einem Salze, welches zu Salmiak Beziehung hat. Geber im 8. Jahrhundert bereitete Salmiak aus gefaultem Harn und Kochsalz und lehrte die Reinigung desselben. Das *Sal ammoniacum* der Schriftsteller bis zum 7. Jahrhundert scheint natürlich vorkommendes Salz (Steinsalz) gewesen zu sein. Im 15. Jahrhundert scheint man bereits den in vulkanischen Gegenden natürlich vorkommenden Salmiak in den Handel gebracht zu haben. Seit dem 13. Jahrhundert erhielten die Europäer den Salmiak nur aus Egypten, und erst im 18. Jahrhundert entstanden in Holland, Frankreich, England und Deutschland Salmiakfabriken. Wie und auf welche Weise man den Salmiak in Egypten bereitete, wozu man ihn früher verwendete, ist nicht bekannt. Von dem Jesuiten Sicard existirt eine Beschreibung einer Salmiakfabrik zu Damayer auf dem Nil-Delta aus dem Jahre 1720. Mitte vorigen Jahrhunderts (1759) errichtete Gravenhorst in Braunschweig die erste Salmiakfabrik in Deutschland.

Vorkommen in der Natur. Der Salmiak ist ein nicht seltenes Produkt vulkanischer Thätigkeit. Man findet ihn sublimirt, gewöhnlich durchmischt mit anderen Substanzen, (Ammoniumsulfat) in den Spalten der Lava der Vulkane Italiens. Die

Vulkane Central-Amerikas (in Guatemala) sollen reichliche Salmiakdämpfe entwickeln, welche sich um die Krater zu dicken Schichten verdichten. Der natürlich vorkommende Salmiak ist gelblich gefärbt oder grau oder weisslich grau, etwas durchscheinend oder undurchsichtig, aussen matt oder etwas glänzend, auf dem Bruche faserig, oft aber auch muschelig und amorph, zuweilen glasglänzend. Salmiak ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Harnes und Kothes der meisten Quadrupeden.

Herleitung des Namens. Den Namen *Sal ammoniacum* soll der Salmiak dem Sande der Libyschen Wüste verdanken, in welchem er zuerst gefunden und von woher er in den Handel gebracht wurde. Basilius Faber sagt in seinem Thesaurus: *Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretas invenitur in Cyrenaica regione, ab ἄμμος, arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici tractus nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis inveniatur, appellato.* Der Jupiter Ammon (die Jupiterspecies mit zwei Widderhörnern) wurde in der Libyschen Wüste verehrt, und seine Verehrer nannten die Römer *Ammonii*, einen Theil Libyens auch *Ammonia* und daher die Bewohner dieses Landstriches *Ammonii*, Ammonier. S. Ammoniacum.

Das Wort Salmiak ist durch Contraktion der Worte *Sal* und *ammoniacum* entstanden.

Da der Salmiak einerseits als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak $HCl + NH_3 = NH_4Cl$, andererseits aber als eine Verbindung von Chlor mit dem Radical „Ammonium“ NH_4 aufgefasst werden kann: $Cl + NH_4 = NH_4Cl$, so bezeichnet man ihn in der chemischen Sprache auch als chlorwasserstoffsaures Ammoniak bez. als Chlorammonium, Ammoniumchlorid, in der Praxis aber kurzweg als Salmiak.

Handelssorten. Im Handel trifft man den Salmiak in zwei Sorten an, einen krystallisirten oder zweimal gereinigten (*Ammonium chloratum crystallisatum bisdepuratum*) und einen reinen Salmiak (*Ammonium chloratum crystallisatum purum*). Ersterer ist entweder ein weisses Krystallmehl oder er bildet lockere Salzmassen in Form der Zuckerhüte (*in metis*). Dieser letztere Salmiak ist meist mit anderen Salzen verunreinigt, aber billiger als der sublimirte (*Amm. chloratum sublimatum*) in dichten, halbdurchsichtigen, eisglänzenden, schweren, concav-convexen Kuchen, im Bruche mit faserig-strahligem Gefüge und von 1,45 spez. Gewicht.

Das Arzneibuch lässt sowohl einen sublimirten als auch einen in Form eines Pulvers krystallisirten Salmiak zu. Einen in federigen, langen Krystallen angeschossenen Salmiak erwähnt sie nicht; ein solcher ist also nicht zulässig. Der durch Sublimation raffinirte Salmiak ist gemeiniglich völlig rein, so dass seine filtrirte Lösung direkt für die Receptur verwendbar ist. Dagegen sind gelbliche, bräunliche oder graue Salmiakkuchen, welche auch noch vorkommen, zu verwerfen, da sie Eisen, Kohle, brenzliches Oel und andere Schmutztheile enthalten.

Darstellung. In Egypten wurde früher und wird auch noch heute Salmiak durch trockene Destillation von Kameelmist oder desjenigen Russes, welcher sich beim Verbrennen von Kameelmist und Torf in den Schornsteinen absetzte, gewonnen. In Europa wurde früher Salmiak neben anderen Produkten bei der trockenen Destillation von thierischen Abfällen wie Häuten, Horn, Sehnen, Knochen, Wolle, Blut u. s. w. erhalten.

Gegenwärtig aber ist als Hauptquelle der Gewinnung des Salmiaks, wie überhaupt des Ammoniaks und seiner Salze, die trockne Destillation der Steinkohlen anzusehen, bez. das durch Erhitzen der Steinkohlen unter Luftabschluss bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung abfallende sog. Ammoniakwasser. Obgleich die Steinkohlen im Durchschnitt nur etwa 1,4 % Stickstoff enthalten, so wird bei dem kolossalen Umfange jener Industrien der Gesammtbedarf an Ammoniak und Ammoniaksalzen doch hinreichend gedeckt.

In dem sog. Ammoniakwasser (s. Liquor Ammonii caustici) der Gasfabriken und Kokereien ist das Ammoniak zum Theil als Ammoniumcarbonat, zum Theil als Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumrhodanat enthalten. Zur Gewinnung dieses Ammoniaks als Salmiak destillirt man das Gaswasser (oder das aus diesem gewonnene Ammoniumsulfat) mit Kalkmilch (gelöschtem Aetzkalk) $(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2$

$= Ca\,CO_3 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$ und lässt das in Freiheit gesetzte Ammoniakgas durch Salzsäure von 1,1 spez. Gewichte absorbiren. Die durch Sättigen dieser Salzsäure mit Ammoniak erzielte Salmiaklösung enthält etwa 25 Proc. $NH_4\,Cl$. Man befreit dieselbe durch Absetzenlassen und Filtriren von den unlöslichen und theerartigen Verunreinigungen und concentrirt sie dann in hölzernen Abdampfkästen, welche inwendig mit Blei ausgefüttert und durch eine Dampfschlange aus Blei heizbar sind, bis zum Erscheinen der Salzhaut und lässt alsdann krystallisiren. Eiserne Geräthschaften schliesst man während der Darstellung nach Möglichkeit aus, um Verunreinigung durch Eisen zu vermeiden, weil das Eisen in der Regel als Eisenchlorid im Salmiak vorhanden und Eisenchlorid in der Hitze flüchtig ist.

Nach dem Abtropfen werden die Krystalle getrocknet, um schliesslich der Sublimation unterworfen zu werden.

1. Hat man die Gewinnung fester Salmiakstücke zum Ziele, so sublimirt man die scharf getrockneten Salmiakkrystalle in gusseisernen, innen mit feuerfesten Steinen ausgemauerten flachen Kesseln, die mit gusseisernen, schwach gewölbten Deckeln bedeckt werden. Eine Charge von 500 kg Salmiak braucht etwa 5 Tage zum Sublimiren. Nach beendigter Sublimation findet sich der Salmiak in einer etwa 10 cm starken, faserigen Kruste, die sich leicht losschlagen lässt, am Deckel. Dieselbe wird losgebrochen, von anhaftenden Unreinigkeiten gesäubert und in diesem Zustande direkt in den Handel gebracht.

Der zum medizinischen Gebrauch bestimmte Salmiak in Stücken muss durch Resublimation der Handelswaare aus Glasgefässen gereinigt werden.

Nach W. Hempel (Berl. Ber. 1888, 897) kann man feste Salmiakstücke auch dadurch erzeugen, dass man Salmiakpulver bei 50—100° einem starken Drucke in hydraulischen Pressen aussetzt.

Soll der Salmiak als feines Krystallmehl erhalten werden, so wird er aus thönernen Retorten, durch welche ein Luftstrom geleitet werden kann, sublimirt und die abgeführten Salmiakdämpfe werden in Kammern, welche mit Cement ausgeputzt sind, durch schnelle Abkühlung condensirt.

Als feines Krystallmehl kann der Salmiak auch durch wiederholte, gestörte Krystallisation der mit Thierkohle entfärbten wässrigen Lösungen gewonnen werden. Dieses, aus sublimirtem Salmiak durch Krystallisation in Gefässen aus Stein oder Porzellan gewonnene Krystallpulver ist das pharmazeutisch zu verwendende Präparat.

Eigenschaften. Aus der gesättigten heissen Lösung krystallisirt der Salmiak in federartig aneinander gereihten, kleinen Oktaëdern oder anderen Gestalten des oktaëdrischen Systems. Da die Lösung jedoch ausblüht (efflorescirt), so zieht man in der Regel die gestörte Krystallisation vor. An der Luft ist der Salmiak beständig; bei starker Erhitzung verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen, als dichter weisser Dampf. Der Dampf besteht, wie aus der Bestimmung der Dampfdichte hervorgeht, nicht aus Salmiak, sondern aus Chlorwasserstoff und Ammoniak (Dissociation) $NH_3 + HCl$, welche sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak $NH_4\,Cl$ vereinigen.

Der sublimirte Salmiak in Stücken ist ein Conglomerat oktaëdrischer, zu langen Fasern aneinander gereihter Krystalle, welche halb und halb eine Schmelzung erlitten haben.

Der Salmiak löst sich in 2,8 Th. kaltem oder in 1,2 Th. heissem Wasser. Eine gesättigte Lösung von Salmiak siedet erst bei 108—110° C. In Weingeist ist er so gut wie unlöslich. Beim Auflösen des Salmiaks in Wasser erfolgt erhebliche Temperaturerniedrigung: 30 Th. Salmiak mit 100 Th. Wasser von + 13° C. gemischt, erniedrigen die Temperatur auf — 5°.

Die wässrige Lösung schmeckt salzig stechend und reagirt neutral. Da sie beim Kochen unter Verlust von Ammoniak sauer wird, so zeigt der aus seiner Lösung krystallisirende Salmiak nicht selten eine saure Reaktion. Da die warme und heisse Salmiaklösung auf Metalle angreifend wirkt, so müssen Metalle von solchen Lösungen sorgfältig ferngehalten werden.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitratlösung den bekannten weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber leicht löslich ist. $Ag\,NO_3 + NH_4\,Cl = NO_3\,NH_4 + Ag\,Cl$. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sie Ammoniak,

welches an seinem Geruche und an seinem Verhalten gegen feuchtes rothes Lackmuspapier zu erkennen ist. $NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3$. Bemerkenswerth ist auch die Eigenschaft des Salmiaks, eine Reihe von Metalloxyden und -oxydhydraten, z. B. Magnesiumhydroxyd, in Lösung zu erhalten.

Die Formel des Salmiaks ist NH_4Cl, sein Molekulargewicht ist = 53,5. Vom chemischen Gesichtspunkte aus ist er aufzufassen entweder als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak oder als ein Salz, welches entstanden ist aus der Chlorwasserstoffsäure durch Ersetzung des H-Atomes durch den Ammoniumrest NH_4:

1. $NH_3 + HCl = NH_4Cl$
2. Cl **H** Cl **NH_4**.

Volumgewicht und Gehalt von Chlorammonium-Lösungen bei + 15°.

Vol.-Gew.	Proc. NH_4Cl	Vol.-Gew.	Proc. NH_4Cl	Vol.-Gew.	Proc. NH_4Cl	Vol.-Gew.	Proc. NH_4Cl
1,00316	1	1,02481	8	1,04524	15	1,06479	22
1,00632	2	1,02781	9	1,04805	16	1,06754	23
1,00948	3	1,03081	10	1,05086	17	1,07029	24
1,01264	4	1,03370	11	1,05367	18	1,07304	25
1,01580	5	1,03658	12	1,05648	19	1,07575	26
1,01880	6	1,03947	13	1,05929	20	1,07658	26,297
1,02180	7	1,04325	14	1,06204	21		

Prüfung. Die Identitätsreaktionen, beruhend auf dem Nachweis von Ammoniak und Chlorwasserstoff, sind schon unter Eigenschaften angegeben worden. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches sind zum pharmazeutischen Gebrauche zugelassen a) Salmiak in Stücken, b) Salmiak in Pulverform, wie er entweder durch schnelle Abkühlung der Dämpfe oder durch gestörte Krystallisation erhalten wird. Verlangt wird ein weisser Salmiak, was sich besonders auf eine schon augenfällige Verunreinigung durch Eisen bezieht.

1. Die wässrige Lösung (1 = 20) sei neutral (saure Reaktion könnte von freier Salzsäure herrühren) und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung oder Fällung = Kupfer, Blei von den benutzten Gefässen herrührend), noch durch Baryumnitratlösung (weisse Trübung, von Baryumsulfat herrührend, würde Schwefelsäure anzeigen), noch durch Ammoniumoxalat (weisse Trübung = Calciumoxalat) oder verdünnte Schwefelsäure (weisse Trübung = Bleisulfat) verändert werden, noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchloridlösung geröthet werden. Eine Rothfärbung würde durch Rhodanammonium bedingt werden, welches, wie schon erwähnt, im Ammoniakwasser enthalten ist.

2. 20 ccm der gleichen wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Nach dieser Fassung wären Spuren von Eisen, welche nur eine schwach bläuliche Färbung verursachen, zugelassen.

3. 1 gr Salmiak, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen weissen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben. Die zweckmässig in einem kleinen Porzellanschälchen auszuführende Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an theerartigen Bestandtheilen, von denen z. B. Anilinsalze und die meisten anderen in Frage kommenden Substanzen der aromatischen Reihe (Basen) beim Eindampfen mit Salpetersäure braune bez. schwarze Zersetzungsprodukte geben würden. Dass der weisse Abdampfungsrückstand bei stärkerem Erhitzen sich völlig verflüchtigen muss, ist nach dem Vorhergesagten selbstverständlich. Ein feuerbeständiger Rückstand würde aus unorganischen Salzen (Natrium- oder Calciumsalzen) bestehen können und würde, zunächst durch Flammenreaktionen, näher zu untersuchen sein.

Aufbewahrung. Da reiner Salmiak weder stark wirkend, noch hygroskopisch ist, so kann derselbe, je nach der Grösse der Vorräthe, in Gefässen aus Glas oder Steinzeug, ferner in Kästen oder Tonnen aus Holz aufbewahrt werden.

Es ist wiederholt bemerkt worden, dass ursprünglich farbloser Salmiak im Verlaufe der Aufbewahrung eine rothe Färbung annimmt. Als die Ursache dieser Färbung ist in concreten Fällen von Bernbeck (Pharm. Ztg. 1886, 231) das Ueberhandnehmen von „*Oidium aurantiacum*“ erkannt worden. Ein scharfes Trocknen dieser meist feuchten Präparate genügt, um den Pilz abzutödten. Uebrigens gab so verunreinigter Salmiak farblose Lösungen, wodurch er sich von den durch Theerfarbstoffe gelegentlich einmal verunreinigten Präparaten unterschied.

Wirkung und Anwendung. Salmiak wirkt örtlich auf Schleimhäute reizend. Grosse Gaben innerlich gereicht sind giftig und tödten unter Convulsionen. Kleinere Gaben, längere Zeit hindurch gegeben, wirken secretionsbefördernd, doch wird auf die Dauer der Appetit gestört.

Man wendet Salmiak äusserlich meist nur noch in Form von Inhalationen, gelegentlich auch noch in Form von Umschlägen als entzündungswidriges Mittel an. Innerlich in Gaben von 0,2—0,5 gr hauptsächlich als Auswurf beförderndes Mittel (Expectorans), wenn kein oder nur schwaches Fieber vorhanden ist.

In der Volksmedizin spielt der Salmiak zur Bereitung der sog. Soldatenmixtur, Mixtura solvens, eine grosse Rolle, doch ist die heute beliebteste Form diejenige der Salmiaktabletten.

Die Technik gebraucht den Salmiak in der Färberei, Galvanoplastik, zur Herstellung des Eisenkittes, die harten Stücke zum Löthen, das Pulver zum Verzinnen. Bei den letzteren Arbeiten wirkt der Salmiak in der Weise, dass er in der Glühhitze die Metalloxyde in flüchtige oder doch schmelzbare Chloride verwandelt und so eine blanke, metallische Oberfläche schafft. Seine vielfache Anwendung bei chemischen Arbeiten ist bekannt.

Ammonium chloratum ferratum.

Eisensalmiak; Ammonium (Ammoniacum) chloratum ferratum; Ammonium muriaticum martiatum s. ferruginosum; Ferri-ammonio-chloridum; Flores Salis ammoniaci (armoniaci) martiales; Flores martiales; Fer ammoniacal; Muriate de fer ammoniacal; Fleurs ammoniacales martiales; Ammonio-chloride of iron.

Mittelfein gepulvertes Ammoniumchlorid, 32 Th., werden in einer Porzellanschale mit 9 Th. Eisenchloridlösung gemischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockne verdampft. Rothgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, in 100 Th. ungefähr 2,5 Th. Eisen enthaltend.

10 ccm einer wässerigen Lösung, welche in 100 ccm 5,6 g Eisensalmiak enthält, werden nach Zusatz von 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, nahezu erkaltet, mit 0,3 g Kaliumjodid versetzt, und hierauf $^1/_2$ Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme in einem geschlossenen Gefässe zur Seite gestellt; es müssen alsdann 2,5 bis 2,7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Schon im 15. Jahrhundert wird der Eisensalmiak von Basilius Valentinus als Arzneimittel erwähnt. Die älteren Chemiker erzeugten ihn durch Sublimation einer Mischung von Salmiak mit Eisenfeile, später mit Eisenoxyd. Hierbei entwich Ammoniak und Wasser, und Salmiak mit Eisenchlorid sublimirte je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedenen Verhältnissen. Die oberhalb sitzenden Sublimatkrystalle von zarterem Baue wurden als *Flores salis Armoniaci martiales* reservirt, die unterhalb sitzenden Krystalle liess man an der Luft zerfliessen. Durch das im Anfange dieses Jahrhunderts eingeführte Verfahren, den Eisensalmiak aus seiner Auflösung durch Krystallisation herzustellen, erhielt man gleichfalls ein Präparat von verschiedenem Eisengehalte, weil ein sehr grosser Theil des Eisenchlorids in der Mutterlauge zurückblieb und die zuerst anschiessenden Krystalle weit eisenärmer waren, als die späteren. Das von dem Arzneibuche aus der Pharm. Germ. II. herübergenommene Verfahren, die Mischung von Salmiak und Eisenchloridlösung durch Abdampfen einzutrocknen, giebt ein in seiner Zusammensetzung stets constantes Präparat.

Darstellung. Dieselbe bietet keine Schwierigkeit, nur verwende man den Salmiak in Form eines feinen Pulvers und dampfe bei keiner stärkeren Hitze als der des Wasserbades ab, denn schon bei einigen Graden über dieser Temperatur verdampft Salzsäure, wodurch ein Theil des Eisenchlorids in unlösliches basisches Eisenchlorid übergeht. Weil die Lösung des Salmiaks ausblüht, indem die sich abscheidenden Krystalle an der Wand der Schale aufsteigen, selbst über den Rand des Gefässes steigen, und ferner, um die Abscheidung von eisenarmen Salmiakkryställchen zu verhüten, ist das Abdampfen der Salzlösung unter beständigem Umrühren vorzunehmen. Metallene Geräthschaften müssen hierbei sorgsam vermieden werden, auch auffallender Sonnenschein, grelles Tageslicht sind, um die Bildung von Ferrochlorid zu verhüten, abzuhalten. Das völlig trockne, noch warme Salz wird in einem erwärmten porzellanenen Mörser schnell zerrieben und warm in seine Aufbewahrungsgefässe gebracht. Da der Eisensalmiak nur in kleinen Mengen in der Pharmazie gebraucht wird, bereite man ihn im Laboratorium selbst.

Eigenschaften. Der Eisensalmiak bildet ein hygroskopisches, krystallinisches, orangegelbes oder pomeranzengelbes Salzpulver von scharfem, herbem, nicht säuerlichem Geschmacke, welches in 3 Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser klar und ohne Rückstand löslich ist. Die Lösung reagirt sauer. Dem Tageslicht ausgesetzt, verändert er sich, indem er eine blässere Farbe annimmt und ein Theil des Ferrichlorids in Ferrochlorid übergeht. Beim Uebergiessen des Eisensalmiaks mit Aetzalkaliflüssigkeit wird Ammongas entwickelt und rothbraunes Eisenoxyd abgeschieden.

Der Eisensalmiak scheint keine chemische Verbindung zu sein, weil er sich in Krystallen von ungemein verschiedenem Ferrichloridgehalte aus seinen Auflösungen ausscheidet. Bei Verdunstung einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure hat Fritsche ein Salz erhalten, welches der Formel

$$(NH_4\,Cl)_4 + Fe_2\,Cl_6 + 3\,H_2\,O$$

entsprach.

Der offizinelle Eisensalmiak enthält circa 2,5 Proc. Eisen oder 7,25 Proc. Ferrichlorid. Da die Ausbeute 35 Th. beträgt, so ist der Eisengehalt von 2,5 Proc. als der Mindestgehalt aufzufassen. Aus dieser Ausbeute ergiebt sich weiter, dass das Eisenchlorid als wasserfreies Salz, $Fe_2\,Cl_6$, im Eisensalmiak vorhanden ist.

Aufbewahrung. Der Eisensalmiak wird völlig trocken und noch warm in trockne und erwärmte, nicht zu grosse Flaschen, die gut und dicht mit Korkstopfen verschlossen werden, gefüllt und vor Tageslicht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Bleibt beim Auflösen des Eisensalmiaks in 3 bis 4 Theilen Wasser ein rostfarbener Rückstand, so rührt dieser von Ferrihydroxyd her, entstanden in Folge einer zu starken Erwärmung beim Eintrocknen des Salzes. In der Lösung darf nach Ausfällung des Eisens mittels überschüssiger Aetzammonflüssigkeit und nach geschehener Filtration Schwefelwasserstoff weder eine Trübung noch Färbung erzeugen. Eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink anzeigen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure würde Chlorbaryumlösung

in der Eisensalmiaklösung eine Trübung hervorbringen. Ein Gehalt an freier Chlorwasserstoffsäure ist durch die weissen Nebel zu erkennen, welche sich um einen darübergehaltenen, mit Aetzammonflüssigkeit befeuchteten Glasstab bilden. Entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumferricyanidlösung zur wässrigen Lösung des Eisensalmiaks sofort eine blaue oder blau-grünliche Trübung, so enthält er Ferrochlorid. Spuren desselben müssen für unvermeidlich erachtet werden.

Die von dem Arzneibuch geforderte Gehaltsbestimmung wird wie folgt ausgeführt: Man trocknet zunächst etwa 10 gr Eisensalmiak 1 Stunde lang bei 90° C., wägt alsdann 5,6 gr des trockenen Präparates ab, bringt diese Menge in ein 100 ccm-Kölbchen, löst sie in wenig Wasser auf und füllt zu 100 ccm auf. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, fügt 3 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt diese Mischung einige Augenblicke bis zum Sieden. Wenn die Flüssigkeit bis auf Blutwärme erkaltet ist, so giesst man sie in eine etwa 100—150 ccm fassende Flasche mit sehr gut eingeriebenem Glasstopfen, spült das Kölbchen mehrmals mit Hülfe der Spritzflasche mit destillirtem Wasser nach, fügt alsdann zu dem Inhalt der Flasche 0,3 gr Kaliumjodid, verschliesst sofort mit dem Glasstopfen, welchen man durch eine Bindfadenschlinge fixirt und setzt alsdann die Flasche in ein grösseres flaches Gefäss, welches Wasser von 40° C. enthält. Nachdem sie dort $^1/_2$ Stunde verweilte, lässt man sie in einem Gefässe mit kaltem Wasser abkühlen, lüftet den Stöpsel und spritzt diesen, sowie den Flaschenhals mit destillirtem Wasser ab. Hierauf lässt man zu der durch ausgeschiedenes Jod bräunlich gefärbten Flüssigkeit soviel $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung zufliessen, dass die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Wenn dies der Fall ist, setzt man etwa 1 ccm Stärkelösung hinzu und titrirt die durch Bildung von Jodstärke blau gefärbte Flüssigkeit mit Natriumthiosulfat bis zum Eintritt der Farblosigkeit. Die Vorgänge bei dieser Bestimmung lassen sich wie folgt darstellen:

In der durch Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt sich das Eisenchlorid mit dem Kaliumjodid in folgender Weise um:

$$\underset{162,5}{Fe\,Cl_3} + 3\,KJ = 3\,KCl + Fe\,J_2 + \underset{127.}{J}$$

Daraus folgt, dass für jedes ausgeschiedene Atom Jod (127 Gew.-Th.) 1 Mol. (162,5 Gew.-Th.) Eisenchlorid oder 1 Atom Fe (56 Gew.-Th.) in Rechnung zu stellen sind.

Andererseits erfolgt die Umsetzung zwischen Jod und Natriumthiosulfat nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} J_2 \\ \cdot\cdot \end{matrix} + \begin{matrix} Na\,S_2\,O_3\,Na + 5\,H_2O \\ Na\,S_2\,O_3\,Na + 5\,H_2O \end{matrix} = 10\,H_2O + 2\,NaJ + S_4\,O_6\,Na_2$$

2 Atome Jod	2 Mol. Natriumthiosulfat	Natriumtetrathionat.
$2 \times 127 = 254$	$2 \times 248 = 496$	

Daraus ergiebt sich, dass 248 Gew.-Th. Natriumthiosulfat = 127 Gew.-Th. Jod zu binden vermögen. — Da nun im Liter der Natriumthiosulfatlösung = 24.8 gr $Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2O$ enthalten sind, so enthält 1 ccm dieser Lösung = 0,0248 gr $Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2O$ und 1 ccm Natriumthiosulfatlösung wird demnach 0,0127 gr Jod und diese Menge ihrerseits 0,0056 gr metall. Eisen anzeigen.

Den verbrauchten 2,5 ccm der Natriumthiosulfatlösung entspricht daher = $2{,}5 \times 0{,}0056 = 0{,}014$ gr Fe.

Der Menge von 2,7 ccm entspricht $2{,}7 \times 0{,}0056 = 0{,}01512$ Fe.

Da beide Gewichtsmengen in 0,56 gr Eisensalmiak enthalten sein sollen, so sind folgende Gleichungen aufzustellen:

1. $0{,}56 : 0{,}014 = 100 : x$ $\qquad x = 2{,}5\,\%$ Fe.
2. $0{,}56 : 0{,}01512 = 100 : x$ $\qquad x = 2{,}7\,\%$ Fe.

Mit anderen Worten: die verbrauchte Anzahl von ccm der Natriumthiosulfatlösung giebt direkt die Procente an metallischem Eisen an.

Anwendung. Der Eisensalmiak vereinigt in sich die auswurfbefördernde Eigenschaft des Salmiaks und die des Eisens, ohne Stuhlverstopfung zu erzeugen. Er wird zu 0,1 bis 0,6 gr bei Chlorose und gleichzeitiger geringer oder zu starker Absonderung der Schleimhäute, bei Bronchitis, skrophulösen Leiden, chronischen Leber- und Milzanschwellungen, Wassersucht, Rhachitis, Diabetes etc. gegeben.

Amygdalae amarae.

Bittere Mandeln; Semen Amygdali amarum; Amandes amères; Bitter almonds.

Die Samen von *Prunus Amygdalus*. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, ungefähr 2 cm lang bis 1,2 cm breit, spitz genabelt, am entgegengesetzten stumpf gerundeten Ende bis 1 cm dick, von einer braunen, schilferigen, längsstreifigen Haut bedeckt. Die letztere lässt sich nach dem Einweichen in Wasser von den rein weissen Kotyledonen leicht abziehen. Die Kotyledonen müssen stark bitter, nicht ranzig schmecken.

Geschichtliches. Die bitteren Mandeln waren den Alten schon bekannt. Dioscorides (78 n. Chr.) erwähnt, dass sie Thieren ein Gift seien. Plinius führt ihre arzneiliche Verwendung an. Ihre Bestandtheile studirte zuerst Bohm (1802), der im Destillat Blausäure und ein ätherisches Oel erkannte. Robiquet und Boutron-Charlard (1830) schieden das Amygdalin aus ihnen ab und Liebig und Woehler erklärten die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin.

Abstammung: Die bitteren Mandeln sind die Samen einer wenig verschiedenen Form des Mandelbaumes (*Prunus Amygdalus* Baill., var. *amara* D C., syn. *Amygdalus communis*, var. *amara* L.), die sich ausser durch den bitteren Geschmack der Samen durch oft lebhafter roth gefärbte Blüthen, drüsenlose Blattstiele und durch einen Griffel, der länger ist als die Staubfäden des inneren Kreises, charakterisirt. Vielleicht ist diese bittere Varietät die Urform und der Baum mit süssen Samen aus ihr durch Kultur entstanden (Fig. 56). Der Mandelbaum ist wahrscheinlich ursprünglich heimisch in Vorderasien, jetzt kultivirt man ihn im ganzen Mittelmeergebiet, Südeuropa, im Süden Englands und auch Skandinaviens.

Fig. 56. *Prunus Amygdalus Baill.* 1. blühender Zweig. 2. Zweig mit Frucht. 3. Frucht mit geöffneter Fruchtschale. 4. Same nach Entfernung der Steinschale. 5. Blüthe im Querschnitt. 6. Same im Längsschnitt (nach Karsten).

Handelswaare. In den Handel gelangen bittere Mandeln aus Nordafrika (berberische), Südfrankreich, Canaren (Teneriffasorte). Besonders geschätzt ist die erstgenannte aus verhältnissmässig kleinen Samen bestehende Sorte. Ferner liefert Sicilien bittere Mandeln, die besonders gross sind.

Die im Preise billigeren, unter dem Namen „Pfirsichkerne“ aus Südrussland und Ungarn in den Handel gelangenden mandelartigen Samen stammen von *Prunus nana* Jess. und *Prunus Persica* Jess. Sie dienen zur Herstellung einer minderwerthigen Sorte von Mandelöl und von Bittermandelwasser.

Man überzeuge sich durch Schmecken einzelner Stücke, dass den bitteren Mandeln nicht zu viele süsse beigemengt sind und ferner, dass sie von zerbrochenen und zerfressenen Samen frei sind.

Beschreibung. Die Steinfrucht des Mandelbaumes ist eiförmig, etwas zusammengedrückt, circa 4 cm lang, $2^1/_2$ cm breit, mit ursprünglich fleischiger, grüner, später lederiger, brauner, sammethaariger Schale. Bei der Reife reisst diese Schale auf und entlässt den Samen. Derselbe ist in eine hellbraune, grubig punktirte Steinschale eingeschlossen. Es kommt selten vor, dass eine Stein-

schale 2 Samen umschliesst. Die Samen sind eiförmig, spitz, etwas abgeplattet, von lebhaft brauner Farbe, durch Gefässbündel und geringes Eintrocknen etwas längsrunzlig. Seitlich unter der Spitze ist auf der einen Kante das wenig deutliche Hilum, von dem die Raphe bis in die Nähe des stumpfen Endes des Samens läuft und hier in die grosse dunkelgefärbte Chalaza mündet, von der aus sich die Gefässbündel verbreiten. Auf dem Querschnitt sieht man innerhalb der dünnen Samenschale an manchen Stellen ein unbedeutendes Endosperm, welches den aus 2 dicken Kotyledonen und der kurzen Radicula bestehenden Keimling umschliesst. (Fig. 57.)

Die äussere Schicht der Samenschale (Fig. 58) besteht aus grossen, porösen, tonnen- oder flaschenförmigen Zellen, deren Wände verholzt sind. Diese Zellen lösen sich leicht ab und bedingen die schilferige Beschaffenheit der Oberfläche des Samens. (Wenn es sich darum handelt, Mandeln, natürlich ungeschälte, in einem Gemenge nachzuweisen, so dürfte auf diese Zellen vorzugsweise zu fahnden sein.) Die Samenschale enthält viel Gerbstoff. Das übrige Gewebe der Samenschale besteht aus dünnwandigen,

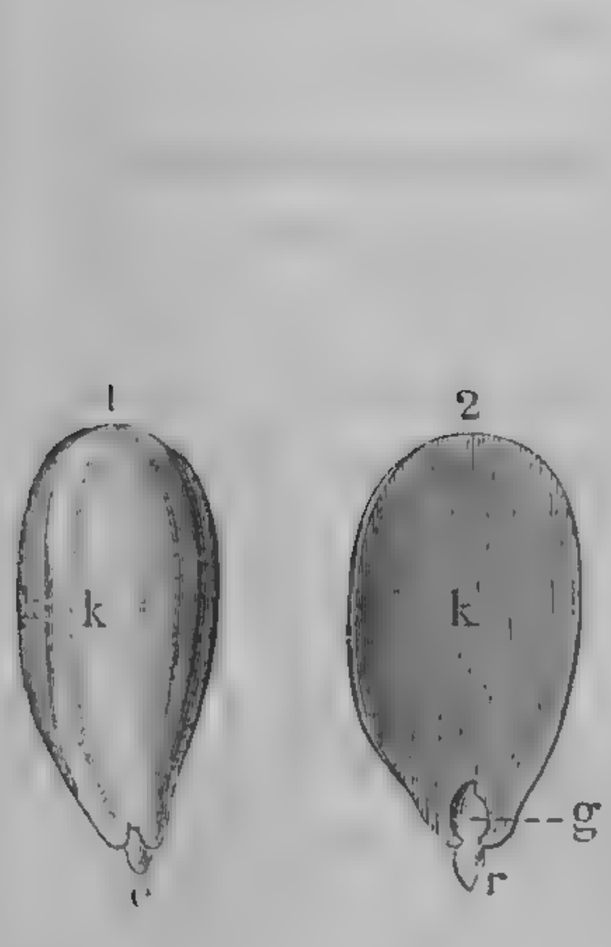


Fig. 57. 1. Same nach Entfernung der Samenschale. kk die beiden Kotyledonen. e Radicula. 2. Same längs durchschnitten. k Kotyledonen. r Radicula. g Plumula.

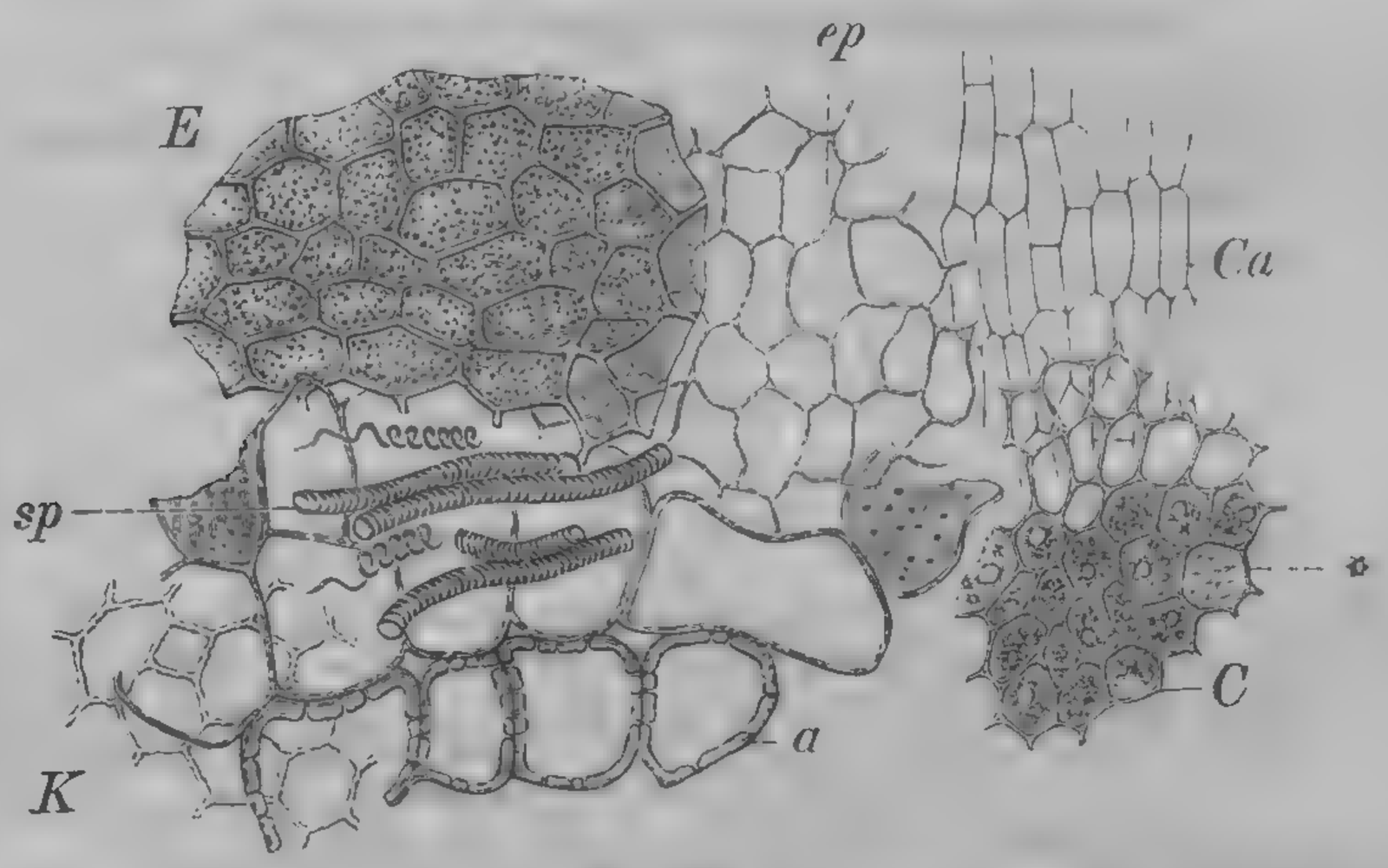


Fig. 58. Gewebe der Mandel. 160 mal vergr. E Endosperm. ep Epithel der Samenhaut. a braune Zellen der Samenschale, die das schilferige Aussehen der Mandel bedingen. K äussere braune Samenhaut. C Gewebe der Kotyledonen, bei * netzartig verdickt. Ca Oberhaut der Kotyledonen (nach Möller).

sammengefallenen Zellen, in denen die Gefässbündel verlaufen. Endosperm und Kotyledonen bestehen aus dünnwandigen, zuweilen netzartig verdickten Zellen. Als Inhalt lässt sich in ihnen fettes Oel und Aleuron nachweisen. Die Mandeln enthalten keine Stärke, und es ist dieses Merkmal bei Untersuchung von Mandelkleie sehr zu beachten.

Bestandtheile. Sie enthalten 36—50 Proc. fettes Oel, welches nach Hager mit dem der süssen Mandeln nicht völlig identisch ist, wogegen Flückiger diesen Unterschied als durch eine bei der Darstellung vorgekommene Verunreinigung mit ätherischem Oel verursacht erklärt. Ferner enthalten sie 25 bis 35 Proc. Proteïnsubstanzen, 2—3 Proc. gummiähnliche Substanz, ca. 5 Proc. Traubenzucker, 9—12 Proc. Wasser, 1,75—3,3 Proc. Amygdalin (Hager).

(Bette fand in kleinen Samen 2,2 Proc., in grossen 3 Proc. Amygdalin.)

Zerreibt man die bittern Mandeln mit Wasser, so enthält die Kolatur Cyanwasserstoff, da das Amygdalin beim Behandeln mit Wasser unter Einwirkung des ebenfalls in den Mandeln enthaltenen Emulsins in Bittermandelöl, Cyanwasserstoff und Traubenzucker zerfällt (s. Aqua Amygdalarum amararum):

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 3H_2O = H_2O + \underset{\text{Traubenzucker}}{2(C_6H_{12}O_6)} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{CNH} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O}$$

Anwendung. Nach Abpressung des fetten Oeles dienen sie zur Darstellung der Aqua Amygdalarum amararum, ferner zuweilen als geringer Zusatz zu Emulsionen von süssen Mandeln, endlich bilden sie einen Bestandtheil vieler kosmetischer Pulver. Ihre Wirkung ist im Wesentlichen derjenigen der Aqua Amygdalarum amararum analog.

Aufbewahrung. Man entfernt zerbrochene und von Insekten zerfressene Stücke, die immer ranzig sind, siebt etwaigen Staub ab und bewahrt sie in hölzernen Gefässen an einem trocknen Orte (Materialkammer) auf.

Amygdalae dulces.

Süsse Mandeln; Semen Amygdali dulce; Amandes douces; Sweet almonds.

Die Samen von *Prunus Amygdalus*. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, ungefähr 2,25 cm lang, bis 1,5 cm breit, spitz genabelt, am entgegengesetzten stumpf gerundeten Ende bis über 1 cm dick, von einer braunen, schilferigen, längsstreifigen Haut bedeckt. Die letztere lässt sich nach dem Einweichen in Wasser leicht von den rein weissen Kotyledonen abziehen. Die Kotyledonen müssen milde ölig, nicht ranzig, zugleich etwas süss und schleimig schmecken.

Geschichte. Die Mandeln werden bereits im alten Testament (I. Mosis 43, IV 17,8) erwähnt, bei den Römern erwähnt sie Cato im 2. Jahrh. v. Chr. als *Avellanae graecae*, ihrer medizinischen Verwendung wird von Theophrast (350 v. Chr.) und Hippokrates (320 v. Chr.) gedacht. 716 n. Chr. bezog das Kloster Corbie bei Amiens Zoll von eingeführten Mandeln und 812 ordnete Karl d. Gr. an, dass Mandelbäume, Amandalarii, in seinen Krongütern angepflanzt würden.

Abstammung. Die süssen Mandeln sind die Samen des Mandelbaumes *Prunus Amygdalus* Baillon. syn. *Amygdalus communis* L. var. *β dulcis* D. C.

Handelswaare. Man unterscheidet mehrere Handelssorten. Als beste schätzt man die bis 4 cm langen Malaga- oder Jordan-Mandeln, durch besonders längliche Form ausgezeichnet, dann etwa gleichwerthig die Valencer-, Alicante- und aus Italien die Florenz-Mandeln, sowie die Commun- und Puglieser Mandeln. Weniger geschätzt sind die kleinen, unansehnlichen nordafrikanischen „barbarischen“ Mandeln. Ausserdem produciren Sicilien (Avola), Griechenland (Aegina und Chios), Portugal, Majorca.

Die sogenannten chinesischen Mandeln sind die essbaren Kerne einer Aprikose. Die als Näscherei beliebten Krach- oder Knackmandeln bilden eine besondere Form, insofern ihre Steinschale dünn, körnigrauh, zerreiblich und nach innen lederartig zähe ist. Diese Schalen enthalten Gerbstoff, Weinsäure und Rohrzucker mit wenig Traubenzucker.

Beschreibung wie bei Amygdalae amarae.

Bestandtheile. 100 Th. enthalten nach Hager 6—8 Proc. Feuchtigkeit, 6 Proc. Samenschale, 43—56 Proc. fettes Oel, 3 Proc. gummiartigen Stoff, 6 Proc. Zucker (nach Flückiger Traubenzucker, nach Pelouze 10 Proc. Rohrzucker), 20—25 Proc. Proteïnkörper (Emulsin, Legumin), wenig Asparagin, 3—5 Proc. Asche (nach Fleury 3,05 Proc., meist Phosphate). Spez. Gew. 1,024 bis 1,065.

Beim Zerreiben der Mandeln mit Wasser entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, Emulsion, die beim Stehen an der Oberfläche einen das fette Oel enthaltenden Rahm absetzt. Die Emulsion wird durch Säuren, Weingeist, Wärme etc. coagulirt. Das Coagulum enthält die Proteïnkörper, zum Theil Oel mechanisch

einschliessend, die wässrige Flüssigkeit Gummi, Zucker, Extraktivstoff. Durch Gährung verdorbene Emulsion enthält Essigsäure und Milchsäure.

Aufbewahrung. Die von zerfressenen und zerbrochenen Stücken durch Aussuchen befreite Waare wird durch Abschlagen in einem feinen Speziessiebe von dem Staube befreit und in hölzernen Kästen an einem trockenen Orte aufbewahrt. Man sehe sich vor, dass den süssen Mandeln nicht zu viele bittere beigemengt sind, was man durch den Geschmack und an der durchschnittlich geringeren Grösse der bitteren erkennt.

Anwendung. Sie dienen zur Herstellung der Emulsio Amygdalarum, des Sirupus Amygdalarum, ferner zur Gewinnung von fettem Oele. Vor der Verwendung in der Receptur sind sie mindestens mit Wasser sauber abzuwaschen, am besten entfernt man die Samenschale nach dem Einweichen in Wasser gänzlich. Das letztere ist unbedingt erforderlich, wenn die Mandeln in Substanz Bestandtheil einer Arzneimischung werden. — Ferner finden sie vielfache Anwendung zu Confituren etc. und bilden gepulvert und, meist vorher vom fetten Oel befreit, einen Bestandtheil zahlreicher kosmetischer Mittel.

Amylenum hydratum.

Amylenhydrat; Dimethyl-äthylcarbinol; Tertiärer Amylalkohol.

Klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherisch-gewürzhaftem Geruche und brennendem Geschmacke, in 8 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen klar mischbar, bei 99 bis 103° siedend. Spez. Gew. 0,815 bis 0,820.

20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen nach Zusatz von 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung dieselbe innerhalb 10 Minuten nicht entfärben. Wird die wässerige Lösung (1 = 20) mit Silbernitratlösung, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt ist, 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, so darf sie auf diese nicht reduzirend einwirken.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 4,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

Geschichtliches. Das Amylenhydrat wurde zuerst von Wurtz, später von Berthelot und Popow dargestellt, als tertiärer Alkohol aber erst von Flavytzky und Osipoff (1875) erkannt. Eine ergiebige Darstellungsmethode, welche beiläufig der heutigen fabrikmässigen Darstellung dieser Verbindung zu Grunde gelegt ist, lehrte dann Wyschnegradsky 1876. In den Arzneischatz wurde es 1887 durch v. Mering eingeführt.

Chemie. Von Alkoholen, welche zur Gruppe der „Grenzalkohole“ oder „gesättigten Alkohole“ $C_n H_{2n+2} O$ gehören, sind theoretisch nicht weniger als acht der Formel $C_5 H_{12} O$ entsprechende möglich und sieben derselben sind zur Zeit thatsächlich dargestellt und beschrieben. Man fasst dieselben mit dem Namen der Amylalkohole zusammen und unterscheidet nachfolgende Modifikationen:

Primäre.

1. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 . OH$

Normal-Amylalkohol oder Normal-Butylcarbinol

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2 . OH$

Isoamylalkohol, Gährungsamylalkohol, Isobutylcarbinol

3. $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - CH_2 . OH$

Methyl-Aethyl-carbin-Carbinol

4. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CH_2 OH$

Zur Zeit noch unbekannt.

Secundäre.

5. CH_3 / $CH_3 - CH_2\,CH_2$ — $CH.OH$

Methyl-normalpropylcarbinol

6. CH_3 / CH_3 / CH_3 > $CH - CH.OH$

Methyl-isopropylcarbinol

7. C_2H_5 / C_2H_5 > $CH.OH$

Diäthylcarbinol.

Tertiärer.

8. CH_3 / CH_3 / C_2H_5 > $C.OH$

Dimethyl-Aethylcarbinol oder tertiärer Amylalkohol.

Von diesen sieben bekannten Amylalkoholen ist der unter No. 2 aufgeführte Isobutyl-carbinol seit langer Zeit bekannt und findet, da er in grossen Mengen in den bei der Reinigung des gewöhnlichen Alkohols abfallenden „Fuselölen“ enthalten ist, eine ziemlich ausgedehnte Verwendung.

Der tertiäre Amylalkohol, gewöhnlich Amylenhydrat genannt, ist in neuerer Zeit durch v. Mering als Hypnoticum empfohlen worden; von ihm soll im Nachstehenden die Rede sein.

Darstellung. In einen dickwandigen Glascylinder mit eingeschliffenem Stöpsel von etwas mehr als 1 Liter Inhalt werden 600 ccm Schwefelsäure (aus 1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O gemischt) und 300 ccm Amylen[1]) gegossen. Der Cylinder wird geschlossen, horizontal in eine kräftige Kältemischung gebracht und geschüttelt. Nach ungefähr 30 Minuten ist etwa die Hälfte des Amylens als Amylschwefelsäure in Lösung gegangen. Man trennt die letztere von dem nicht gelösten Kohlenwasserstoff (Amylen) und giesst die Säurelösung in ihr doppeltes Volumen Wasser, welches, um Erwärmung zu vermeiden, mit Eis vermischt ist. Nach einiger Zeit der Ruhe filtrirt man die Lösung zur Beseitigung der letzten Kohlenwasserstoffreste durch ein mit Wasser angenässtes Filter, neutralisirt sie darauf mit Kalkmilch oder Natronlauge und unterwirft sie der Destillation. Dabei geht zu Anfang wesentlich Amylenhydrat und nur wenig Wasser über. Das Destillat wird durch Eintragen von frisch geglühter Pottasche entwässert und darauf fraktionirt,. wobei nur die zwischen 100 und 102,5° übergehenden Antheile aufgefangen werden.

Der chemische Vorgang ist ein leicht verständlicher. Der zur Aethylenreihe gehörige, ungesättigte Kohlenwasserstoff Amylen addirt sich zur Schwefelsäure unter Bildung von Amylschwefelsäure:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} + SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO_2\!<\!\begin{matrix}O-C\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH-CH_3\end{matrix}\\OH\qquad\quad H\end{matrix}$$

Amylen — Amylschwefelsäure.

Die letztere zerfällt bei der Destillation mit wässrigen Alkalien in schwefelsaures Alkali und in Amylenhydrat

$$SO_2\!<\!\begin{matrix}K|OH\\O|-C\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2-CH_3\end{matrix}\end{matrix}\!<\!\begin{matrix}O|H\\K|OH\end{matrix} = H_2O + SO_4K_2 + HO-C\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2-CH_3\end{matrix}$$

Amylenhydrat.

$$SO_4HC_5H_{11} + 2KOH = H_2O + SO_4K_2 + C_5H_{11}.OH$$

Amylschwefelsäure — Amylenhydrat.

---

[1]) Es giebt 5 Amylene C_5H_{10}; von diesen ist am bekanntesten das Trimethyläthylen $(CH_3)_2=C=CH(CH_3)$, welches durch Erhitzen von Gährungsamylalkohol mit Chlorzink gewonnen wird $C_5H_{12}O = H_2O + C_5H_{10}$. Da der Gährungsamylalkohol als Isobutylcarbinol aufzufassen ist, so muss bei dem Uebergang in Amylen neben der Wasserabspaltung zugleich eine molekulare Verschiebung vor sich gehen. Das reine Amylen siedet bei etwa 37° C.: zu der obigen Reaktion aber benutzt man die zwischen 25 und 42° siedenden Antheile des käuflichen Amylens.

Der Name „Amylenhydrat“ wurde diesem Alkohol gegeben, weil derselbe, wie aus seiner Darstellung ersichtlich ist, für das Hydrat des Amylens angesehen werden kann. C_5H_{10} = Amylen, $C_5H_{12}O$ = Amylenhydrat.

Eigenschaften. Das Amylenhydrat bildet eine wasserklare, ölige, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der zugleich an Kampher, Pfefferminzöl und Paraldehyd erinnert. Sein spez. Gewicht ist bei 0^0 = 0,828, bei $+12^0$ C. = 0,812, das Arzneibuch hat das spez. Gewicht bei 15^0 auf 0,815 bis 0,820 festgestellt. In reinem Zustande siedet es bei $+102{,}5^0$; da jedoch schon ein sehr geringer Wassergehalt des Präparates den Siedepunkt um mehrere Grade herunterdrückt, so lässt das Arzneibuch das Sieden zwischen $99—103^0$ schwanken. Durch Abkühlen in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt es bei $-12{,}5^0$ C. zu langen nadelförmigen Krystallen, welche bei -12^0 C. schmelzen. Es löst sich in etwa 8 Th. Wasser von 15^0 C.; beim Erwärmen trübt sich die Lösung. Mit Alkohol, Aether und Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Als tertiärer Alkohol giebt das Amylenhydrat bei der Oxydation weder einen Aldehyd oder eine Säure, noch ein Keton von gleichem Kohlenstoffgehalt. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure aber zerfällt es in Essigsäure und Aceton.

Prüfung. Die Identität des Präparates ergiebt sich aus dessen charakteristischem Geruche in Verbindung mit den nachstehenden, seine Reinheit feststellenden Reaktionen. — Das Präparat muss bei — $12{,}5^0$ C. zu Krystallen erstarren, die bei -12^0 C. schmelzen. — Es muss in seiner ganzen Menge bei nicht über $103—104^0$ C. überdestilliren. — Der Siedepunkt des reinen Präparates liegt bei $+102{,}5^0$; die Beobachtung eines wesentlich höheren Siedepunktes würde das Präparat der Verunreinigung mit dem bei 131^0 C. siedenden giftigen Gährungsamylalkohol verdächtig machen. Ein niederer Siedepunkt dagegen würde es nahe legen, dass das Präparat Wasser enthält. Das letztere dürfte die Regel bilden, da das Amylenhydrat sehr hygroskopisch ist, also leicht Feuchtigkeit anzieht und von den letzten Spuren Wasser schwer zu befreien ist. Einen geringen Wassergehalt lässt das Arzneibuch zu. — Das spez. Gewicht betrage bei 15^0 C. 0,815—0,820. 1 gr Amylenhydrat muss sich in 8 Th. Wasser von 15^0 C. klar auflösen. (Kohlenwasserstoffe würden ungelöst bleiben.) Die so erzeugte Lösung darf empfindliches blaues Lackmuspapier nicht röthen (Schwefelsäure). —.1 gr Amylenhydrat werde in 20 gr Wasser gelöst und mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt; es darf innerhalb 10 Minuten Entfärbung nicht eintreten, andernfalls könnten Aethylalkohol oder Amylalkohol (oder deren Aldehyde) zugegen sein, welche bekanntlich beide Kaliumpermanganat schon in der Kälte reduciren, während das Amylenhydrat als tertiärer Alkohol unter diesen Bedingungen einer Oxydation nicht unterliegt.

Man fügt zu etwa 10 Tropfen Silbernitratlösung so viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dass der ursprünglich entstandene dunkle Niederschlag wieder in Lösung geht. Diese schwach ammoniakalische Silbernitratlösung fügt man zu 10 ccm Amylenhydratlösung (1 = 20) und setzt das Probirglas in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Es darf auch nach 10 Minuten eine Reduktion des Silbernitrates, welche sich entweder durch Dunkelfärbung oder Spiegelbildung zu erkennen geben würde, nicht auftreten, andernfalls enthielte das Amylenhydrat Aldehyde (Aethylaldehyd, Valeraldehyd).

Aufbewahrung. In nicht zu grossen Flaschen vorsichtig, vor Licht geschützt. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Amylenhydrates empfiehlt es sich, als Verschluss grösserer Vorräthe gute Korkstopfen zu wählen. Ist durch Wasseranziehung der Siedepunkt des Vorrathes erniedrigt und das spez. Gewicht erhöht, so kann man dem leicht dadurch abhelfen, dass man das Amylenhydrat mit scharf geglühtem Kaliumcarbonat 24 Stunden lang digerirt und sodann rektificirt.

Anwendung. Das Amylenhydrat wurde 1887 durch v. Mering als sicheres Hypnoticum empfohlen. Bezüglich der Intensität seiner Wirkung soll es die Mitte zwischen Chloralhydrat und Paraldehyd einnehmen. 2 gr Amylenhydrat sollen die gleiche Wirkung besitzen wie 1 gr Chloralhydrat oder 3 gr Paraldehyd. — Als besondere Vorzüge des Präparates werden gerühmt, dass es in hypnotischer Dosis die Funktion der Athmung und die Herzthätigkeit nicht wesentlich beeinflusst. In mittleren Dosen erstreckt sich seine Wirkung vorzugsweise auf das Grosshirn, in grösseren auf das Rückenmark und die Medulla oblongata, die Reflexe verschwinden, die Athmung sistirt, zuletzt erfolgt Herzstillstand. — v. Mering empfiehlt das Mittel besonders in Fällen von nervöser Schlaflosigkeit, in Fällen, wo andere Hypnotica contraindicirt sind (Herzfehler), bei Anämischen, Phthisikern und Rekonvalescenten in Dosen von 3—5 gr. Bei Kindern, die an Keuchhusten litten, ist es in Gaben zu 0,2 gr mit gutem Erfolge angewendet. — Bei der Dispensation des Mittels ist die Schwerlöslichkeit des Präparates zu beachten und so viel Wasser zu verordnen, dass vollständige Lösung eintritt, anderen Falls liegt die Gefahr nahe, dass der Patient mit den letzten Resten der Arznei zu viel Amylenhydrat auf einmal erhält, wodurch thatsächlich schon Intoxicationen vorgekommen sind.

Es empfiehlt sich, den Arzt event. auf diese Möglichkeit aufmerksam zu machen.

Amylium nitrosum.

Amylnitrit; Salpetrigsäure-(Iso-)Amyläther; Amyliumnitrit; Amylennitrit; Amyle nitrosa; Amyloxydum nitrosum; Amylaether nitrosus; Aether amylo-nitrosus; Nitrites amylicus; Azotite d'amyle; Ether amylnitreux; Ether amylazoteux; Nitrite d'amyle; Nitrite of amylether; Nitrous amylether.

Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke, kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischbar, bei 97 bis 99° siedend, angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennend. Spez. Gew. 0,87 bis 0,88.

5 ccm Amylnitrit, geschüttelt mit 1 ccm Wasser, welchem 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit beigemischt wurde, dürfen die alkalische Reaktion nicht aufheben. 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. — Auf 0° abgekühlt darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Amylnitrit wurde 1844 von Balard zuerst dargestellt, später von Rieckher, hierauf von Guthrie (1859), welcher den Siedepunkt bei 99° C. bestimmte, näher untersucht. Richardson führte diesen Aether 1866 in den Arzneischatz ein. In neuerer Zeit haben Solger, Riegel, Frank, Senator und andere Aerzte die Wirkung dieses Aethers mehrseitig geprüft.

Darstellung. Amylnitrit kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, stets hüte man sich aber, Amylnitritdampf aufzuathmen, denn die Folgen können ein schweres Leiden, selbst den Tod herbeiführen. Das beste und ergiebigste Verfahren ist das Einleiten von Salpetrigsäure oder Untersalpetersäure in Amylalkohol. Ein Glaskolben (A) wird bis zu $^1/_3$ seines Rauminhaltes mit reinem Amylalkohol angefüllt, mittels eines im spitzen Winkel gebogenen Glasrohres mit einem Liebig'schen Kühler dicht verbunden und mit einer in einem Kühltopfe stehenden Vorlage, in welche die

Verlängerung des Kühlrohres tief hinabreicht, versehen. Der Kolben (*A*) steht auf einem Drahtnetze und ist ausser mit dem Liebig'schen Kühler noch mit einem zweiten Glaskolben (*B*), in welchem die Entwickelung der Salpetrigen Säure stattfindet, in der Weise verbunden, dass das die Salpetrigsäure- oder Untersalpetersäuredämpfe leitende Glasrohr fast bis auf den Grund der Amylalkoholschicht hinabreicht. Auf 100 Th. Amylalkohol liefern 20 Th. Stärke und 250 Th. einer Salpetersäure von circa 1,200 spez. Gew. die ausreichende Menge Untersalpetersäure. Der Kolben mit diesem Gemisch darf höchstens bis zu $^1/_2$ seines Rauminhaltes angefüllt sein und ist mit einem Sicherheitsrohr versehen. (Fig. 59.)

Man erhitzt zunächst den Amylalkohol auf etwa 100° und leitet dann, indem man die Flamme entfernt, die Salpetrigsäure ein. Die nun eintretende Reaktion erhält den Kolbeninhalt in leichtem Sieden und Amylnitrit destillirt über. Gegen das Ende der Operation, wenn die Reaktion und siedende Bewegung der Flüssigkeit nachlässt, erhitzt man den Kolben mit dem Amylalkohol insoweit, dass das Thermometer eine Temperatur von 100° C. aufweist. Destillirt bei dieser Temperatur nichts mehr über, so unterbricht man das Einleiten von Salpetriger Säure und lässt erkalten.

Das Destillat wird zuerst nach und nach mit kleinen Portionen zerriebenem Natriumbicarbonat versetzt und damit durchschüttelt, hierauf, nach vollendeter Abstumpfung

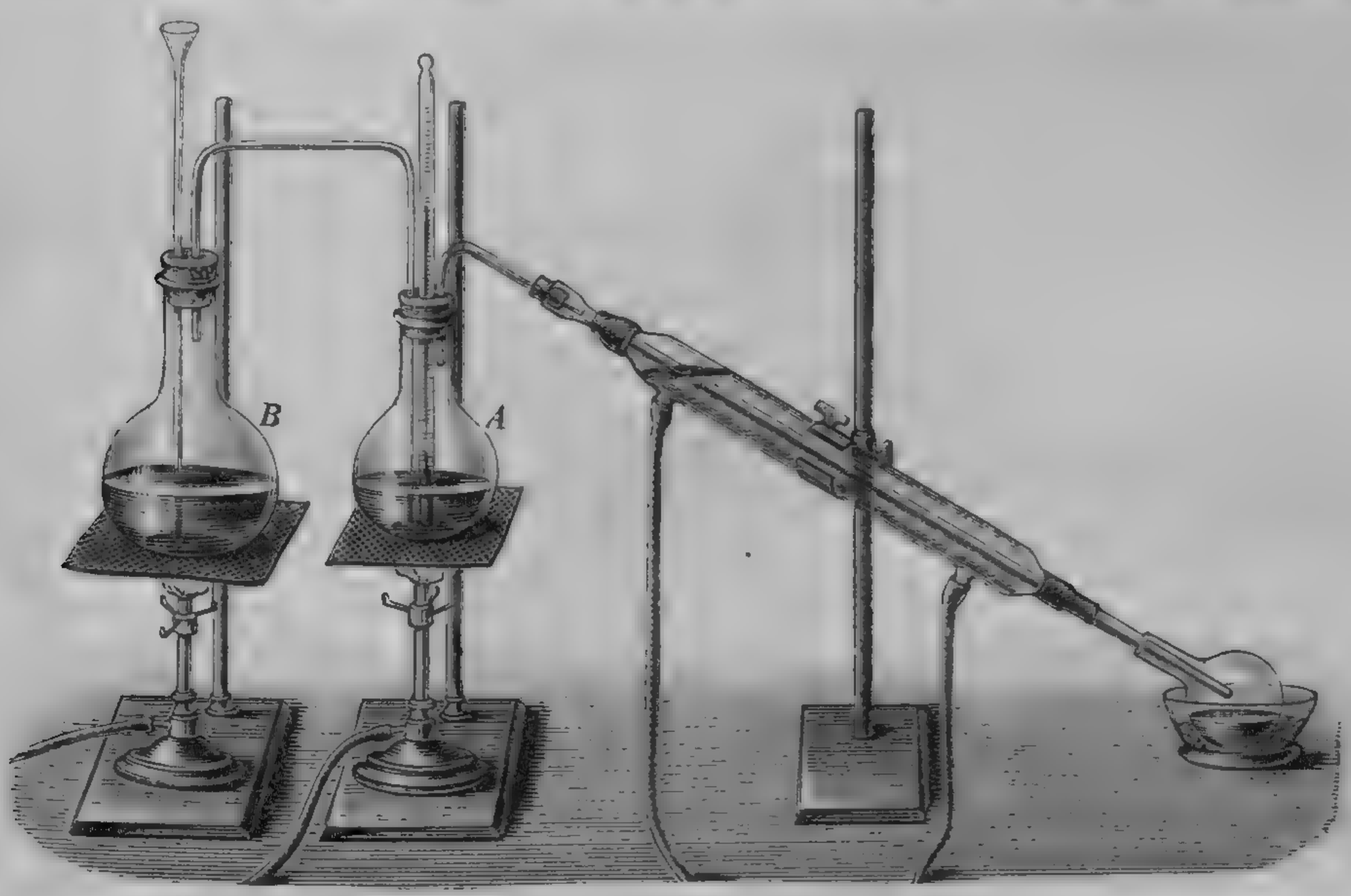


Fig. 59.

der freien Säure, mit einem gleichen Volumen kaltem Wasser vermischt, durchschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Die abgehobene Amylnitritschicht wird nochmals mit Wasser geschüttelt, wiederum abgehoben und nun mit geschmolzenem Calciumchlorid entwässert und aus einem Kolben im Wasserbade rektificirt, wobei man die zuerst bis etwa 90° C. übergehende Flüssigkeit besonders auffängt und beseitigt, und das zwischen 96—100° C. Ueberdestillirende als Amylnitrit sammelt. Ausbeute ca. 70 Th. aus 100 Th. reinem Amylalkohol. (Hilger.)

Die Entwickelung der Salpetrigen Säure kann sehr vortheilhaft auch durch Erhitzen von Salpetersäure mit Arsenigsäure-Anhydrid erfolgen.

Um kleinere Mengen Amylnitrit als Uebungspräparat darzustellen, verfährt man wie folgt:

Man wägt in einem Rundkolben 50 gr Amylalkohol, hierauf 50 gr conc. Schwefelsäure ein, erhitzt die Mischung auf 120° C. und lässt erkalten. Den Rundkolben setzt man in ein Sandbad oder auf ein Drahtnetz und verbindet ihn mit einem Liebig'schen Kühler und setzt in den Stopfen noch einen kleinen Scheidetrichter ein, in welchen eine Lösung von 35 Th. Kaliumnitrit in möglichst wenig (30 Th.) Wasser eingegossen wird. Man erhitzt den Kolbeninhalt nun bis auf etwa 105° und lässt nun aus dem Scheidetrichter tropfenweise die Kaliumnitritlösung hinzufliessen. Das gebildete Amylnitrit

destillirt ab, auch wenn man das Erhitzen unterbricht. Gegen das Ende der Destillation unterstützt man die Reaktion durch weiteres Erhitzen. Mit dem Destillate verfährt man wie vorher angegeben.

Chemie. Die Entstehung des Amylnitrites erfolgt einfach in der Weise, dass Amylalkohol und Salpetrige Säure sich zu Salpetrigsäure-Amylester, d. i. Amylnitrit, vereinigen.

1. $2C_5H_{11}.OH + N_2O_3 = H_2O + 2[C_5H_{11}ONO]$
Amylalkohol — Salpetrigsäure-anhydrid — Amylnitrit.

2. $C_5H_{11}OH + HONO = H_2O + C_5H_{11}ONO$
Amylalkohol — Salpetrige Säure — Amylnitrit.

3. $C_5H_{11}OH + HOSO_3H = H_2O + SO_4H.C_5H_{11}$
Amylalkohol — Amylschwefelsäure.

$SO_4HC_5H_{11} + NO_2K = KHSO_4 + C_5H_{11}.NO_2$
Amylschwefelsäure — Kaliumnitrit — Kaliumbisulfat — Amylnitrit.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Amylnitrit = Salpetrigsäure-Amylester, d. h. Salpetrige Säure, in welcher das H-Atom durch den einwerthigen Amylrest C_5H_{11} ersetzt ist.

NO_2H — Salpetrige Säure. $NO_2C_5H_{11}$ — Amylnitrit.

Der Ausdruck $C_5H_{11}NO_2$ soll indess nur die empirische Zusammensetzung andeuten; die Constitutionsformel des Amylnitrites ist:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH - CH_2 - O - NO.$$

Aus derselben ergiebt sich, dass das Amylnitrit ein Derivat des Isoamylalkohols, ferner, dass es ein Salpetrigsäureester und nicht eine Nitroverbindung ist.

Als Salpetrigsäureester wird das Amylnitrit durch Alkalien, ja schon durch Wasser in seine Componenten, d. i. Amylalkohol und Salpetrige Säure gespalten:

$$\begin{matrix}C_5H_{11}O & NO\\ +HO & H\end{matrix} = C_5H_{11}.OH + NO_2H.$$

Durch nascirenden Wasserstoff wird Amylalkohol und Ammoniak gebildet:

$$\begin{matrix}C_5H_{11}O & N & O\\ +H & H_3 & H_2\end{matrix} = C_5H_{11}.OH + H_2O + NH_3.$$

Beide Reaktionen unterscheiden die Salpetrigsäure-Aether von den isomeren Nitrokörpern.

Eigenschaften. Amylnitrit ist eine neutrale oder schwach saure, klare, blassgelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geschmacke und fruchtartigem Geruche, welche bei 97—99° siedet und ein spez. Gew. von 0,87—0,88 besitzt. Das spez. Gew. des reinen Amylnitrits ist 0,877 bei 15° C. Entzündet brennt es mit gelber leuchtender Flamme. Aetzkalilauge zersetzt es unter Abscheidung von Amylalkohol, s. Chemie. In Wasser ist es nicht löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Petroläther in allen Verhältnissen mischbar, mit Schwefelkohlenstoff giebt es eine trübe Mischung. Luft, Licht und Wasser wirken zersetzend auf Amylnitrit ein. Der ursprünglich

neutrale Aether reagirt im Stadium der Zersetzung sauer und enthält alsdann freie Salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner Valeriansäure, Valeraldehyd, auch Amylalkohol.

Giebt man auf eine Ferrosulfatlösung eine Schicht Amylnitrit, so stellt sich nach und nach eine dunkelbraune Färbung ein, indem Salpetrigsäure frei wird. Diese Reaktion erfolgt sofort auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Salzsäure.

Zu concentrirter Schwefelsäure gegossen erfolgt Zersetzung unter Schäumen und Gasentwickelung. Giesst man nach mehreren Minuten zu dieser Mischung Wasser, so tritt ein angenehmer Fruchtgeruch nach Valeriansäure-Amyläther auf, indem die in Freiheit gesetzte Salpetrige Säure einen Theil des gleichfalls in Freiheit gesetzten Amylalkohols zu Valeriansäure oxydirt und die zugesetzte Schwefelsäure die Valeriansäure und den Amylalkohol zu Valeriansäure-Amyläther verbindet.

Da der Dampf des Amylnitrits von starker Wirkung auf die Herzthätigkeit ist, so vermeide man das Einathmen des Dampfes, ja sogar unvorsichtiges Riechen an der Flüssigkeit.

Aufbewahrung. Amylnitrit gehört zu den starkwirkenden Arzneisubstanzen und wird daher vorsichtig aufbewahrt. Da Luft und Licht zersetzend einwirken, ist es in mit Glasstopfen dicht geschlossenen, kleinen, 15—20 ccm fassenden Fläschchen vor Licht geschützt an einem kühlen Orte aufzubewahren. Ist das Amylnitrit von Feuchtigkeit vollständig frei, so ist es ziemlich haltbar. Weingeist ist behufs der Conservirung nicht zuzusetzen, da derselbe die Bildung des giftigen Aethylnitrits ermöglicht.

Die von der Ph. G. II. vorgeschriebene Aufbewahrung über Kaliumtartrat hat sich nicht bewährt. Sehr viel empfehlenswerther ist die Aufbewahrung über Magnesiumoxyd.

Prüfung. Die Identität des Präparates ergiebt sich aus dessen eigenartigem Geruche, ferner aus dem Zutreffen des spez. Gew. (0,87—0,88) und des Siedepunktes (97—99°). Gährungsamylalkohol, welcher als Verwechselung oder Verunreinigung besonders in Betracht kommen könnte, siedet bei 131° und hat bei 15° C. ein spez. Gew. von 0,820. — Um die Gegenwart des Salpetrigsäure-Restes nachzuweisen, prüft man, wie vorher angegeben, durch Ferrosulfat. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung erstreckt sich auf Säuregehalt, Valeraldehyd und Wasser:

1. Werden 5 ccm Amylnitrit mit 1 ccm auf's zehnfache verdünnter Ammoniakflüssigkeit, welcher man zweckmässig direkt etwas Lackmustinktur oder Phenolphtalein zusetzt, geschüttelt, so darf die alkalische Reaktion nicht aufgehoben werden. Wäre das der Fall, so würde die Säuerung des Präparates in unzulässiger Weise vorgeschritten sein. Der gemachte Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entspricht in 100 ccm Amylnitrit = 0,428 gr Salpetrige Säure, doch kann natürlich auch Salpetersäure oder Valeriansäure zugegen sein.

2. 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit (d. h. soviel, dass ein etwa entstandener Niederschlag sich gerade wieder löst und die Lösung eine Spur freies Ammoniak enthält) gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. Eine solche würde aus metallischem (reducirtem) Silber bestehen und auf das Vorhandensein eines Aldehydes, namentlich Valeraldehyd, hinweisen. Wenn man geschickt experimentirt, z. B. den Zusatz von Ammoniak richtig bemisst und die Erwärmung ohne Bewegung (durch Einstellen in warmes Wasser) vornimmt, so kann man auch einen Silberspiegel erhalten.

3. Auf 0° abgekühlt darf Amylnitrit sich nicht trüben, andernfalls wäre dasselbe wasserhaltig.

Wirkung und Anwendung. Amylnitrit bewirkt Pulsbeschleunigung und Erniedrigung des Blutdruckes, und erzeugt, in kleiner Menge eingeathmet,

Röthung des Gesichtes, Eingenommensein des Kopfes, starkes Klopfen der Kopfpulsadern, Unruhe, Angst, Herzklopfen.

Man lässt 1—5 Tropfen Amylnitrit einathmen bei halbseitigem Kopfschmerz (Hemicranie, Migräne), bei Epilepsie, Angina pectoris (Brustbeklemmung) und Asthma.

Man dispensirt das tropfenweise verordnete Amylnitrit am zweckmässigsten in Lymphröhrchen, welche zugeschmolzen und vor dem Gebrauche in einem Tuche auseinander gebrochen werden.

Vorsicht. Man beachte dringend, dass Amylnitrit, namentlich für empfindliche Personen, eine keineswegs harmlose Substanz ist, und vermeide es, die Substanz ohne Noth einzuathmen, ja schon, unvorsichtig an Amylnitrit zu riechen.

Amylum Tritici.

Weizenstärke; Amidon; Fécule amylacée; Amidon de froment; Wheaten amylum; Wheaten starch.

Das Stärkemehl der Früchte von *Triticum vulgare.* Weisses, sehr feines Pulver; unter Wasser bei 150facher Vergrösserung betrachtet, annähernd kreisrunde Körner; die einen von sehr geringem, die anderen, weniger zahlreichen, von sehr viel grösserem Durchmesser; mittlere Körner finden sich seltener. Lässt man Weingeist dazu treten, so zeigt sich, dass die grossen Körner linsenförmig oder planconvex sind.

100 Theile Weizenstärke dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 1 Theil Asche hinterlassen. Mit 50 Theilen Wasser gekocht, muss Weizenstärke einen nach dem Erkalten dünnflüssigen, trüben Schleim geben, der einen besonderen Geruch und Geschmack nicht besitzt und Lackmuspapier nicht verändert.

Geschichte. M. Porcius Cato gab im 2. Jahrhundert vor Christus in seiner Schrift: De re rustica eine Anleitung zur Gewinnung der Stärke. Nach Plinius und Dioscorides erhielt sie den Namen Amylum (*ἀ-μύλος*), weil man zu ihrer Darstellung keine Mühle benutzte. Sie scheint zuerst auf Chios, dann auf Kreta und in Aegypten dargestellt zu sein. Um die Erforschung der Stärke und ihrer Zusammensetzung hat sich besonders Naegeli grosse Verdienste erworben.

Die Stärke ist ein ausschliesslich pflanzliches Erzeugniss aus der Gruppe der Kohlenhydrate. Sie entsteht unter dem Einflusse des Lichtes und der Kohlensäure der Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen als Assimilationsprodukt.

$$6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6\,H_{10}\,O_5 + 12\,O.$$

Man nennt daher diese Stärke Assimilationsstärke. (Sie ist in den Chlorophyllkörnern grüner, dem Licht ausgesetzt gewesener Blätter mit Jodreagentien (s. unten) leicht nachzuweisen.) In der Nacht, wenn der Assimilationsprozess ruht, wird diese Stärke aufgelöst und wandert, vorwiegend in der Form von Zucker, von Zelle zu Zelle zu denjenigen Punkten der Pflanze, wo man ihrer zum Aufbau neuer Zellen, wie an den Vegetationspunkten, oder zur Verstärkung bereits gebildeter Zellen bedarf. Wird an diesen Punkten nicht sofort alle Stärke verbraucht, so schlägt sie sich in benachbarten Zellen in kleinen Körnern als transitorische oder Wanderstärke nieder, um nach Bedarf von Neuem aufgelöst und zur Bildung von Cellulose verwendet zu werden. — Neben dieser hauptsächlichsten Verwendung der Stärke dient sie auch zur Bildung proteïnartiger Körper und zur Unterhaltung der Athmung der Pflanze. — Nachdem die Vegetationsorgane der Pflanze und die Blüthe vollständig ausgebildet sind, hört die sofortige Verwendung der in den Chlorophyllkörnern gebildeten Stärke auf, sie

wandert jetzt zu andern Organen, wo sie für die nächste Generation der Pflanze aufgespeichert wird. Diese Organe sind bei einjährigen Pflanzen die Samen, bei solchen, deren oberirdische Organe absterben, deren unterirdische aber erhalten bleiben, diese letzteren, nämlich Rhizom, Wurzel, Knollen, Zwiebel, bei solchen Pflanzen aber, deren Stamm erhalten bleibt, auch dieser letztere. Man nennt diese Stärke Reservestärke. Sie dient im nächsten Jahr der Pflanze zur Nahrung, bis sich die neuen Blätter entwickelt haben und assimiliren. Nur diese Reservestärke wird in so grosser Menge in den Pflanzen abgelagert, dass ihre Gewinnung lohnend ist.

Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Stärke ist die Weizenstärke, gewonnen aus den Früchten mehrerer Arten des Weizens *Triticum sativum* Lam. (Familie Gramineae—Hordeae), besonders: gemeiner Weizen *Triticum sativum vulgare* (*T. vulgare* Villars), Hart- oder Glasweizen *Triticum sativum durum* (*T. durum* Desf.), englischer Weizen *Triticum sativum turgidum* (*T. turgidum* L.), Spelz *Triticum sativum Spelta* (*T. Spelta* L.). Aus letzterem wird in Württemberg die sog. „Kernenstärke“ bereitet.

Bau der Weizenfrucht. Das Weizenkorn besitzt eine stumpf-dreikantige, im Umriss länglich-eiförmige Gestalt, der gekielte Rücken zeigt einen schief absteigenden runzeligen Eindruck, unter dem sich der Keimling befindet, die Bauchseite ist tiefgefurcht, an der Spitze befindet sich ein Haarschopf, „Bart“. An einem Querschnitt lässt sich unter dem Mikroskop Folgendes erkennen (Fig. 60). Die zu einer zusammenhängenden Haut verwachsene Frucht- und Samenschale besteht aus 6 Schichten.

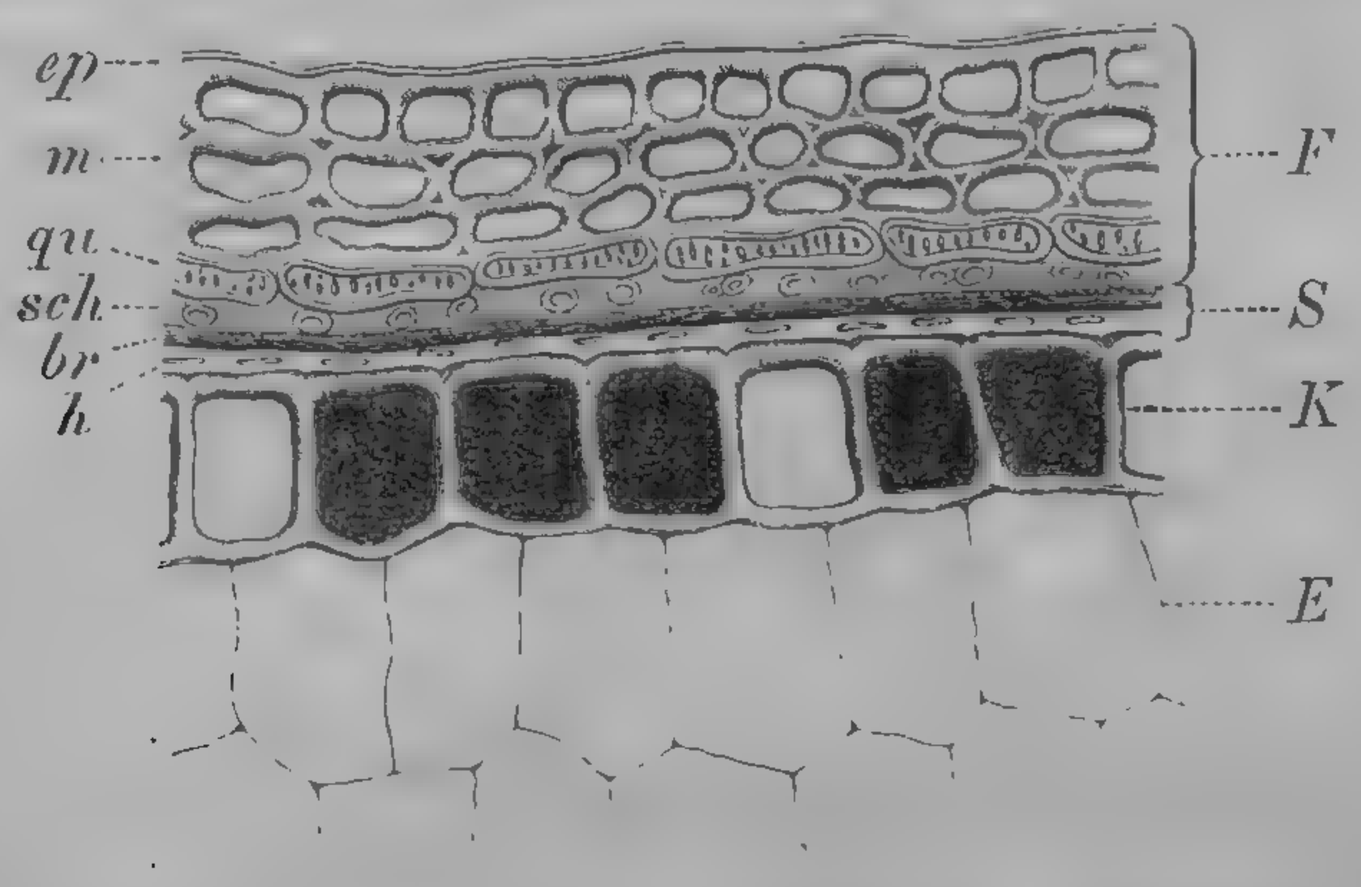


Fig. 60. Querschnitt durch ein Weizenkorn. 160mal vergr. F Fruchthaut. S Samenschale. K Kleberschichte. E Endosperm. — ep Epidermis. m Mittelschicht. qu Querzellenschicht. sch Schlauchzellen. br Schicht braungefärbter Zellen. h hyaline Schicht (nach Moeller).

1. Einer Epidermis mit zarter Cuticula (die Epidermis trägt auch die einzelligen dickwandigen Haare des Bartes).
2. Einer bis 3 Lagen starken Schicht, der Mittelschicht. Ihre Zellen sind, wie die der Epidermis, verdickt und quellungsfähig.
3. Die Querzellenschicht. Sie besteht aus einer meist einfachen Lage quergestreckter, lückenlos verbundener, vorwiegend rechteckiger, porenreicher Zellen.
4. Die von der 4. Schicht gebildete innere Fruchthaut besteht aus lose verbundenen oder auseinandergedrängten, langgestreckten Zellen, den Schlauchzellen.

Die nun folgende Samenschale besteht:

5. aus einer doppelten Schicht braungefärbter Zellen und
6. der sogenannten hyalinen Schicht, die auf Querschnitten als farb- und strukturlose Membran erscheint.

Die nächste Schicht ist die zum Endosperm oder Sameneiweiss gehörige Kleberschicht, die aus einer Lage quadratischer, ziemlich dickwandiger Zellen besteht; ihr Inhalt besteht aus Proteïn- oder Eiweissstoffen. Das darauf folgende, die Stärke führende Gewebe, das eigentliche Endosperm, welches den grössten Theil des Kornes ausmacht, besteht aus dünnwandigen, lückenlos aneinander schliessenden Parenchymzellen.

Eigenschaften. Das Stärkemehl, Kraftmehl, Satzmehl ($C_6H_{10}O_5 = 162$) ist ein chemisch indifferenter, an der Luft beständiger, geruch- und geschmackloser,

nicht krystallisirbarer Stoff. Es bildet ein weisses, zart anzufühlendes, beim Drucke zwischen den Fingern und den Zähnen knirschendes Pulver. Das spec. Gew. beträgt 1,5—1,6. Der Feuchtigkeitsgehalt gewöhnlicher Handelsstärke beträgt 15—18 %. Die Formel dieses „Hydrates“ ist $C_{72} H_{124} O_{62}$.

Bei Behandlung mit überschüssigem Wasser vermag die Stärke aber bis 80 % Wasser zurückzubehalten. „Grüne“ Stärke hat durchschnittlich 45,45 %. Eine solche Stärke lässt sich nicht sieben, sondern ballt zusammen. Man trocknet sie bei künstlicher Wärme weiter, bis sie, wie angeführt, 15—18 % Wasser enthält. Vollständig geht das Wasser erst bei 125—135° weg. Solche entwässerte Stärke ist sehr hygroskopisch.

Trockene Stärke geht bei 200° in Dextrin über, bei Wasserzusatz und bei Gegenwart von Säuren findet die Umwandlung schon bei erheblich niedrigerer Temperatur statt. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nicht löslich. In Wasser über 55° quellen die Stärkekörner auf und bilden einen Kleister, wobei die Contouren und die Schichtung der Körner undeutlich werden und endlich das Innere des Kornes durch die gesprengte Hülle heraustritt. Bei der Weizenstärke beginnt das Aufquellen bei 50°, die Verkleisterung bei 65° und dieselbe ist bei 67,5° beendet. Der aus Weizenstärke bereitete Kleister ist weiss mit bläulichem Schimmer. In Folge des geringen Klebergehalts der Weizenstärke hat er eine stärkere Klebkraft als Kartoffelkleister. Ueberschreitet die Temperatur bei der Kleisterbildung nicht 100°, so tritt eine Lösung der Stärke nicht ein.

Dieselbe Wirkung wie Wasser üben alle Quellungsmittel, z. B. Lösungen von Kali- und Natronhydrat, Chlorzink, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Jod- und Bromkalium.

Die wichtigste Reaktion auf Stärke ist die mit Jod (1814 von Colin und Gaultier de Claubry aufgefunden).

Bei Gegenwart von Wasser und Jodwasserstoff färbt Jod in geringster Menge ($^1/_{500\,000}$) die Stärke deutlich blau. Die entstehende ausserordentlich lockere Verbindung, die Jodstärke, enthält nach F. Mylius 18 Proc. Jod, es kommt ihr die Formel $(C_{24} H_{40} O_{20} J)_4 J H$ zu.

Als Reagens benutzt man am besten Jodwasser und Jod-Jodkalium. In der Siedehitze entfärbt sich die Jodstärke, beim Erkalten bläut sie sich von Neuem. Alkalien entfärben die Jodstärke, Zusatz von Säuren lässt die Färbung wieder eintreten. Chlor, Salpetersäure, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure zerstören die Farbe, Alkohol entzieht der Jodstärke das Jod. Ebenso entfärbt sich die Jodstärke bei längerer Einwirkung von Licht und Luft oder wenn man sie der Dialyse unterwirft.

Nicht immer ist die Färbung eine rein blaue, es kommen Abstufungen von blau durch violett, roth, rothgelb bis braun vor, die von der Beschaffenheit des Reagens und der Stärke abhängig sind. (Vgl. darüber weiter: Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I. p. 92 ff.)

Die Weizenstärke, die 60—70 Proc. vom Gewichte des Korns ausmacht, besteht z. Th. aus grossen, dick-linsenförmigen, z. Th. aus viel kleineren, rundlich-eckigen Körnern. Zwischen beiden finden sich auffallend wenige Mittelformen. (Fig. 61.)

Die auf der Fläche liegenden grossen Körner sind nicht ganz rund, sondern im Umkreis etwas buchtig. Der Durchmesser beträgt meistens 0,02—0,03 mm, Körner von 0,05 mm sind seltener. Eine zarte concentrische Schichtung ist nur an wenigen Körnern sichtbar, dagegen sieht man im Centrum des Kornes häufig einen linearen Spalt oder strahlige Zerklüftung. Um sich von der linsenförmigen Gestalt dieser Körner zu überzeugen, setzt man auf den Objektträger neben das Deckgläschen einen Tropfen Wasser und bringt auf der entgegengesetzten Seite einen schmalen Streifen von Filtrirpapier zwischen Deckgläschen und Objektträger: durch die nun entstehende Strömung werden die Körner umgewälzt und sie erscheinen dann, auf der hohen Kante liegend, elliptisch oder spindelförmig. Derselbe Effekt wird erzielt, wenn man, wie das Arzneibuch vorschreibt, einen Tropfen Weingeist verwendet, der, indem er sich mit dem Wasser, in dem die Körnchen liegen, mischt, ebenfalls Strömungen hervorruft, welche die Körnchen in Bewegung setzen. Die kleinen, höchstens 0,006 mm grossen Körner sind entweder einfach und dann rundlich oder es sind Theilstücke zusammengesetzter Körner und alsdann von ebenen oder gewölbten Flächen begrenzt oder prismatisch.

Die eigenthümliche Struktur der Stärkekörner, die in Differenzirung der Masse in einzelne Schichten besteht, die um ein Centrum, in dem sich zugleich der Kern, Nabel oder Centralhöhle befindet, welches aber durchaus nicht immer in der Mitte liegen muss, concentrisch geordnet sind, ist beim Weizen, wie schon gesagt, verhältnissmässig wenig deutlich, viel deutlicher z. B. bei der Kartoffel. Die Schichtenbildung kommt dadurch zustande, dass im Stärkekorn wasserärmere und wasserreichere Schichten mit ein-

ander abwechseln. Sie wird durch Behandeln mit verdünnter Chrom- oder Salzsäure deutlicher und verschwindet unter dem Einfluss wasserentziehender oder reichlich Wasser zuführender Mittel.

Darstellung. Zur Bereitung der Weizenstärke verwendet man in den Fabriken entweder das Mehl (Martin'sche Methode) oder die ganzen Früchte (Hallenser und Elsässer Verfahren). Im ersteren Fall wird das Mehl mit Wasser zu einem festen Teige geknetet und dieser in Sieben unter Daraufffliessenlassen von kaltem Wasser und Kneten ausgewaschen. Das Stärkewasser fliesst durch Rinnen in einen Absüssbottich, in dem es 24 Stunden absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit, welche Dextrin, Eiweiss, Zucker u. s. w. enthält, wird abgelassen. Das Stärkemehl enthält nun noch einen Rest von Kleber, der es zum Stärken und Appretiren von Geweben untauglich macht. Diesen zerstört man durch Gährung, indem man das Stärkemehl, mit seinem dreifachen Volum Wasser angerührt und mit 5 % sauer gewordenem Wasser aus einer früheren Operation vermischt, bei einer Temperatur von 25° eine Woche der Gährung überlässt, wobei sich neben Weingeist und Kohlensäure auch Milch- und Essigsäure bilden. Das Stärkemehl wird dann mit reinem Wasser öfters ausgewaschen und endlich,

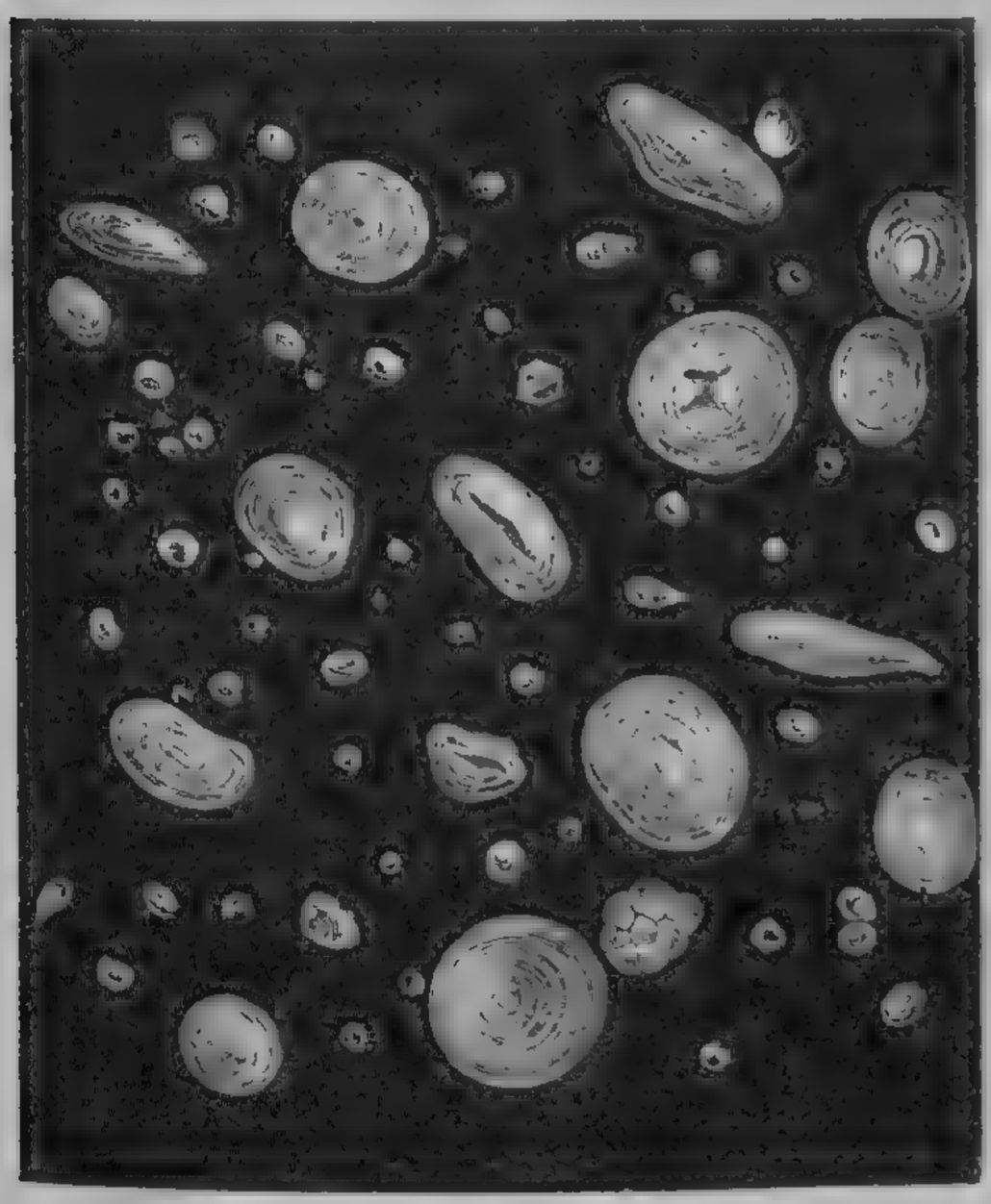


Fig. 61. Weizenstärke: 300mal vergr. (nach Moeller).

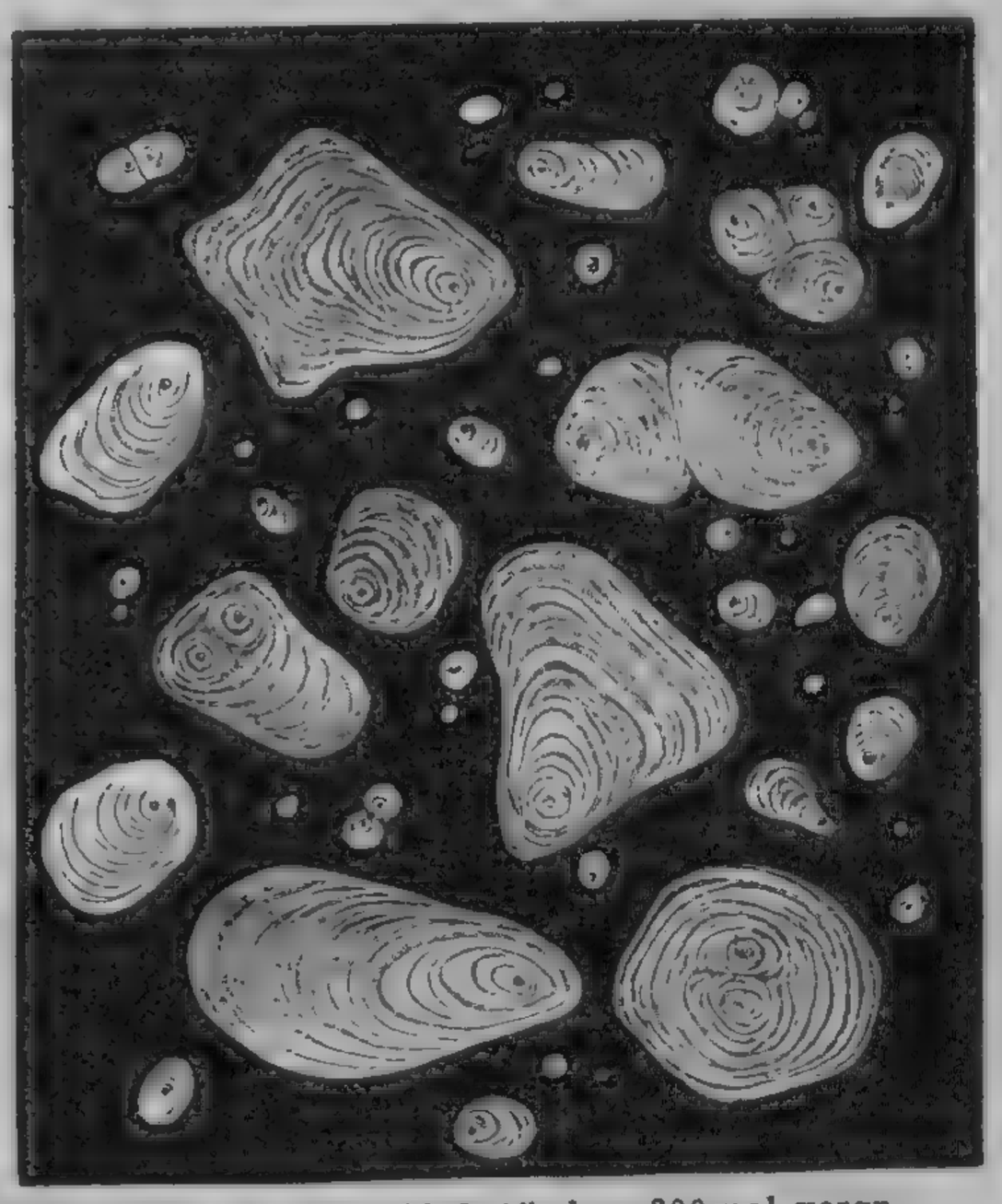


Fig. 62. Kartoffelstärke: 300mal vergr. (nach Moeller).

mit Wasser angerührt, zum Absetzen stehen gelassen. Die obere, durch feine Kleientheile etwas graugefärbte Schicht wird als minderwerthig abgenommen. Die untere weisse Schicht wird in mit Leinewand überzogene Körbe gebracht oder eingepresst und später auf Gypsplatten oder geflochtenen Horden getrocknet. Die an der Luft in grösseren Kuchen getrocknete Stärke zerfällt allmählich in kantige säulenförmige Stücke. Der als Nebenprodukt gewonnene Kleber wird zu Nudeln und Maccaroni verarbeitet.

Werden statt des Weizenmehles die ganzen Körner genommen, so weicht man diese in Wasser ein, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Dann werden sie zwischen Walzen zerquetscht und in einer Bütte mit Wasser gemischt, so dass ein dünner Brei entsteht. Man überlässt dann das Ganze der Gährung, bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat. Durch Ausdrücken, Kneten und Waschen in Haarsieben sondert man das „Stärkewasser" ab. Ausbeute 55—65 Proc. Die Rückstände dienen als Viehfutter.

Handelswaare. Die Weizenstärke kommt in sehr verschiedener Reinheit und Güte in den Handel. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist nur die in Form eines feinen Pulvers vorkommende (*Amyli Tritici pulvis subtilis*) zuzulassen, die andern Sorten sind für spezielle ökonomische Zwecke zugerichtet. Die Feinheit wird durch Bezeichnungen wie Tulle anglais, Musselinstärke, feine weisse Patentstärke, mittelfeine und ordinäre Stärke abgestuft. Die sogenannte „Hallenser oder krystallisirte oder stengelige Stärke“ (Tafel-, Strahlen-, Krystall-, Stengel-, Zettelstärke) in mehr oder weniger unregelmässigen, parallelopipedischen, prismatischen oder cylindrischen, fingerdicken Stäben enthält einen Zusatz von Stärkekleisterwasser. Die „Waschstärke“ ist meist mit etwas Ultramarin zur Hebung der Weisse versetzt und die „blaue Patentstärke“ ist besonders reich daran.

„Englische Stärke“ ist Reis- oder Mais-Stärke. „Glanzstärke“ oder „Stärkeglanz“ ist ein Gemisch aus Stärke, Borax, Stearinsäure etc. „Crêmestärke“ ist durch einen Zusatz von Oker gelb gefärbt.

Die verschiedenen Patent-Stärkesorten in Stengelform und Pulverform, reiner Weizenpuder, feine Weizenstärke in Brocken etc. haben sich gewöhnlich als Gemische mit Kartoffelstärke erwiesen.

Gute Weizenstärke besteht aus 82—85 Proc. Stärkekörnchen, 14 bis 18 Proc. Wasser, 0,1—0,15 Proc. Kleber, 1,0—1,5 Proc. vegetabilischer Faser (aus den Geweben des Weizenkornes) und 0,05—0,8 Proc. Asche.

Aufbewahrung. Die Weizenstärke wird vor Staub geschützt an einem trocknen Orte aufbewahrt, da sie in feuchter Luft ihren Wassergehalt um 6—7 Proc. vermehren kann.

Prüfung. Die Weizenstärke ist als im Handel hoch im Preise stehende Stärkeart Verfälschungen mit Stärkemehl anderer Pflanzen, besonders der Kartoffel, auch mit mineralischen Stoffen, wie Gips, Schwerspath, Magnesit, Dolomit, verwittertem Glaubersalz u. s. w. ausgesetzt. Die Prüfung erstreckt sich 1. auf die Bestimmung des Aschengehaltes, 2. auf die mikroskopische und chemische Untersuchung, um event. fremde Stärkemehlarten nachzuweisen, 3. auf die Fähigkeit, einen neutralen Kleister zu bilden, 4. auf die Bestimmung des Wassergehaltes. Letztere Prüfung wird vom Arzneibuch nicht gefordert, ist aber doch von erheblicher Wichtigkeit, da, wie oben angeführt, die Stärke sehr erhebliche Mengen Wasser enthalten kann, ohne dass das sofort in die Augen fällt.

1. Bestimmung des Aschengehaltes. Man nimmt dieselbe zweckmässig so vor, dass man etwa 10 gr Stärkemehl bei kleiner Flamme zur schwarzen Kohlenmasse verbrennt, dann von der Flamme entfernt, die Kohle zerdrückt, einige Stunden an der Luft stehen lässt und dann wieder in eine etwas stärkere Flamme bringt. Wird die Asche noch nicht ganz weiss, so erhitzt man noch einmal unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammonium. — Bei einer mit destillirtem Wasser bereiteten Weizenstärke beträgt der Aschengehalt nicht über 0,2 Proc., eine etwas grössere Aschenmenge hat ihren Grund meistens darin, dass zur Bereitung nicht chemisch reines Wasser verwendet wurde. Das Arzneibuch lässt 1 Proc. Asche zu. Eine grössere Aschenmenge würde den Verdacht auf eine Verfälschung mit mineralischen Stoffen erwecken.

2. Der Nachweis fremder Stärkemehlarten wird am sichersten mittels des Mikroskops geführt bei mindestens 200facher Vergrösserung. Es ist daran zu erinnern, dass der zur Bereitung der Stärke verwendete Weizen kleine Mengen anderer Getreidefrüchte enthalten haben kann, und dass daher einzelne fremde Stärkekörnchen noch nicht als Verfälschung anzusehen sind.

Als Verfälschung der Weizenstärke kommt fast ausschliesslich die Kartoffelstärke vor. (Fig. 62.) Dieselbe besteht 1. aus einfachen, grossen, excentrischen, sehr deutlich geschichteten, ziemlich unregelmässigen, drei- oder viereckig abgerundeten, oft rhombischen, nie abgeplatteten Körnern mit am schmalen Ende liegendem Kern, und 2. kleinen rundlichen und mittelgrossen, halb oder ganz

zusammengesetzten Körnern mit oftmals centralem Kern und weniger deutlicher Schichtung. Die grossen Körner sind meist 0,07—0,09 mm gross, ausnahmsweise bis 0,145 mm. Die Gestalt und besonders die deutliche Schichtung der Kartoffelstärkekörnchen sind so charakteristisch, dass sie unter dem Mikroskop mit grosser Leichtigkeit erkannt werden. Ferner kann eine erhebliche Beimengung von Kartoffelstärke erkannt werden, wenn man in einem Reagirglase 1,0 gr Stärke mit einem Gemisch aus 6,6 gr reiner Salzsäure und 3,3 gr destillirtem Wasser schüttelt. Kartoffelstärke wird an einem eigenthümlichen Krautgeruch, der sich dem Geruch nach frischen, unreifen Bohnenhülsen nähert, erkannt. Dieser Geruch der Kartoffelstärke kann durch Behandeln mit Sodalösung entfernt werden.

Zur Nachweisung etwa in der Weizenstärke vorkommender anderer Stärkemehlarten dient die folgende

vergleichende Uebersicht zur Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten
(nach Moeller).

A. Alle oder doch die weitaus meisten Stärkekörner sind einfach (im Umrisse rundlich): *Kartoffel, Maranta, Curcuma, Canna, Dioscorea, Weizen, Rosskastanien, Leguminosen, Bananen.*

Die grossen Körner sind linsenförmig mit centralem Kern, nicht oder undeutlich geschichtet, die kleinen Körner kugelig oder kantige Bruchkörner: *Weizen.*

Die meisten Körner bohnen- oder nierenförmig mit einem longitudinalen Spalt, am Rande deutlich geschichtet, keine Bruchkörner: *Leguminosen.*

a) Viele Körner sind über 0,05 mm gross in: *Kartoffel, Canna.*

Die meisten Körner sind ei-, muschel- oder keilförmig, deutlich geschichtet um einen Kern im spitzeren Ende; vereinzelt unecht zusammengesetzte Körner: *Kartoffel.*

Zahlreiche Körner sind über 0,1 mm gross, schildförmig, Kern nahe dem breiten, oft ausgerandeten und in eine Spitze ausgezogenen Ende, Schichtung deutlich, keinerlei zusammengesetzte Körner: *Canna.*

b) Die Körner erreichen nicht oder nur ausnahmsweise 0,05 mm: *Maranta. Curcuma, Dioscorea, Kastanie, Bananen.*

\+ Die Körner sind flach (in der Kantenansicht schmal, stäbchenförmig), schön geschichtet: *Curcuma, Dioscorea, Bananen.*

Die Körner sind an den etwas verschmälerten Enden unvermittelt in eine kurze Spitze ausgezogen, daher in der Flächenansicht einem zugeschnürten Beutel ähnlich, Kern in der Spitze: *Curcuma.*

Den vorigen ähnlich, das schmale Ende jedoch allmählich keilförmig zugeschärft, daneben auch birn- und flaschenförmige Körner: *Dioscorea.*

Körner vorwiegend sack- oder wurstförmig, nicht zugespitzt, Kern im breiten, seltener im schmalen Ende.

\+ \+ Körner ei- oder birnförmig, nicht flach: *Maranta, Kastanie.*

Körner eiförmig, geschichtet um einen centralen, vor dem stumpfen Ende liegenden Kern, häufig Kernspalten: *Maranta.*

Körner zumeist birnförmig, vereinzelt zusammengesetzt, Kern und Schichtung undeutlich oder fehlend: *Rosskastanie.*

B. Vorwiegend zusammengesetzte oder doch vielflächige Körner: *Reis, Mais, Manihot, Bataten, Sago.*

a) Vielflächige Körner: *Reis, Mais.*

Krystallähnliche, scharfkantige, sehr kleine Bruchkörner: *Reis.*

Einfache polygonale, scharfkantige und gerundete, oft 0,02 mm grosse Körner mit Kernspalten: *Mais.*

b) Aus zwei bis vier, selten mehr Theilen zusammengesetzte Körper oder ihre Bruchkörner. Einfache oder scheinbar einfache Körner in der Minderzahl: *Sago, Manihot, Bataten.*

An ein grosses rundliches Hauptkorn sind einige wenige kleine Schaltkörner mit ebenen Flächen angefügt oder letztere abgefallen; Schichtung deutlich um einen excentrischen, oft gespaltenen Kern: *Sago.*

× Die Theile eines zusammengesetzten Korns fast gleich gross, Zwillinge am häufigsten: *Manihot, Bataten.*

Viele Bruchkörner paukenförmig, Kernhöhle central, Schichtung undeutlich, selten über 0,02 mm: *Manihot.*

Zuckerhutförmige Bruchkörner, Schichtung um einen excentrischen Kern, bis 0,05 mm gross: *Bataten.*

3. Bestimmung des Wassergehalts. Der Feuchtigkeitsgehalt einer lufttrockenen Stärke beträgt 15—18 Proc. (s. oben). Man bestimmt das Wasser, indem man eine gewogene Menge der Stärke bei künstlicher Wärme trocknet. Oder man verfährt nach Scheibler folgendermassen, wenn es sich nur um eine annähernde Bestimmung handelt: Man vermischt 50 gr der Stärke mit 100 gr eines 88—90 procent. Weingeistes von bekanntem spez. Gew., schüttelt öfter um, filtrirt nach einer Stunde und bestimmt das spez. Gew. des Filtrats. Die Differenz der beiden spez. Gew. minus 1 giebt den Wassergehalt über den normalen Wassergehalt an. Diese Rechnung ist bis 20 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt insoweit eine richtige, als der wirkliche Wassergehalt um ca. 0,3 Proc. grösser oder kleiner sein kann. Bei 20—25 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt fällt in der Rechnung das minus 1 weg, bei 26—30 Proc. verwandelt man das minus 1 in plus 1. — Hätte man z. B. 50 gr Stärke mit 100 gr Weingeist von 0,835 spez. Gew. bei 17,5° behandelt, den Weingeist abfiltrirt und dieser zeigte nun bei 17,5° ein spez. Gew. von 0,846, so enthält die Stärke 0,846—0,835 = 11—1 = 10 Proc. Wasser über den normalen Wassergehalt von 12 Procent.

Fig. 63. Bloch's Féculometer.

Oder man bedient sich zu einer annähernden Bestimmung des Bloch'schen Féculometers. Fig. 63.) Derselbe ist jedoch nur bei guter Stärke anwendbar, schon 2—3 Proc. Unreinigkeiten (Cellulose, Sand) beeinträchtigen das Resultat, ebenso Trocknen der Stärke bei zu hoher Temperatur, Gährung u. a. Die untere Röhre des Féculometers hat bis zum Theilstrich ein Volumen von 17,567 ccm. Man füllt nun 10,0 gr der zu prüfenden Stärke in den Apparat, giesst genügend Wasser nach und lässt denselben bis zum vollständigen Absetzen der mit Wasser gesättigten Stärke 1—2 Stunden stehen. Der das Niveau der abgesetzten Stärke bezeichnende Theilstrich zeigt alsdann den Trockengehalt der untersuchten Probe an. Reichen also die 10,0 gr bis zum Theilstrich 87, so enthält die Stärke 100—87 = 13 Proc. Wasser (v. Höhnel).

4. Mit kaltem Wasser angerieben darf sich das Filtrat mit Jod nicht bläuen, sondern nur eine gelbe Farbe annehmen, andernfalls ist der Stärke Kleisterwasser (s. oben) zugesetzt.

Anwendung. Die Weizenstärke dient in Form eines flüssigen Kleisters (1 : 150 Wasser) als reizlinderndes, einhüllendes Mittel, ferner in Klystieren bei Durchfall und Ruhr, Bädern und Umschlägen. Dann benutzt man sie als Excipiens von starkwirkenden oder unlöslichen Arzneisubstanzen (z. B. Jodoform), auch zum Conspergiren von Pillen, mit Zucker und Gummi zum Candiren von Pillen, ferner als Streupulver auf nässende Flechten und bei Hautjucken in Folge herpetischer Affektionen.

Sie ist ein wesentlicher Bestandtheil vieler als Nährmittel empfohlener Spezialitäten.

Zur Bereitung gewisser, feiner Gebäcke wird sie in den Apotheken unter dem Namen weisser Puder, Amidon, Kraftmehl (unter diesem Namen oft auch Kartoffelstärke) gefordert.

In der Technik dient sie zur Herstellung der feineren Appreturen, sie rangirt hier ungefähr mit der Reisstärke gleich und wird höher wie Maisstärke und die am wenigsten theure Kartoffelstärke geschätzt.

Antipyrinum.

Antipyrin[1]); **Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon; Oxydimethylchinizin; Dimethyl-Oxychinizin.**

Tafelförmige, farblose Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruche und milde bitterem Geschmacke, bei 113° schmelzend. 1 Th. Antipyrin löst sich in weniger als 1 Th. kaltem Wasser, in etwa 1 Th. Weingeist, in 1 Th. Chloroform und in etwa 50 Th. Aether.

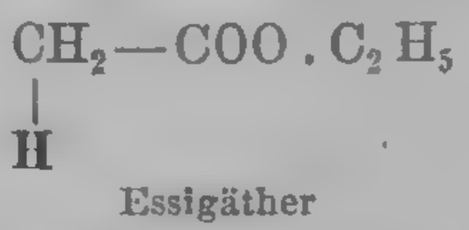
Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 100) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung. 2 ccm der wässerigen Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen, nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten, weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. — 2 ccm wässeriger Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmacke und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Erhitzt, darf Antipyrin einen Rückstand nicht hinterlassen.

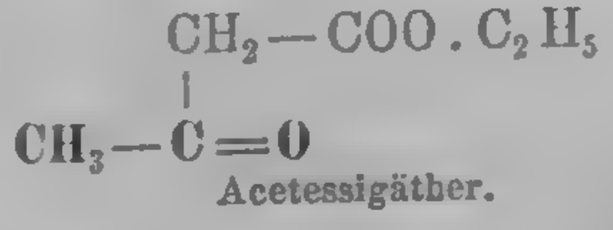
Geschichtliches. Das Antipyrin wurde 1884 von Ludwig Knorr dargestellt und hierauf von Filehne in den Arzneischatz eingeführt. Anfänglich hielt es Knorr für ein Derivat einer hypothetischen, „Chinizin" genannten Base und nannte es nach dieser Oxydimethylchinizin. Später erkannte Knorr das Antipyrin als ein Derivat des Pyrazols bez. Pyrazolons und benannte es Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon. Das Antipyrin war der direkte Nachfolger des Kairins und somit von den synthetisch dargestellten Verbindungen der antipyretischen Gruppe die erste, welche einen dauernden und durchschlagenden Erfolg erzielte. Die durch Patent geschützte fabrikmässige Darstellung geschieht durch die Chem. Fabrik vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Darstellung. Dieselbe erfolgt im Wesentlichen durch Condensation von Acetessigäther mit Phenylhydrazin, es ist daher nothwendig, zunächst diese beiden Substanzen in Kürze zu betrachten.

Acetessigäther $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ oder Acetessigester lässt sich auffassen als Essigsäureäthyläther (Aeth. acetic.) $CH_3—COO\,.\,C_2H_5$, in welchem ein H-Atom in der CH_3-Gruppe durch den Acetylrest $CH_3CO—$ ersetzt ist.

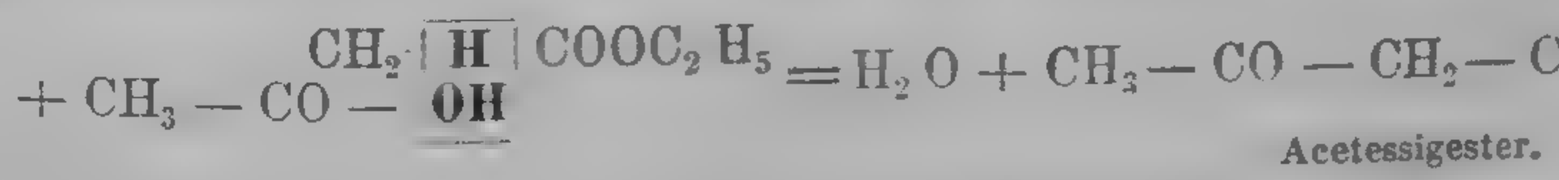


Essigäther



Acetessigäther.

Theoretisch kann man sich den Acetessigäther dadurch entstanden denken, dass 1 Mol. Essigäther und 1 Mol. Essigsäure unter Abspaltung von Wasser sich vereinigt haben:



Acetessigester.

---

[1]) Im Auslande kennt man als Synonyme noch: Analgesin, Anodynin, Metozin, Parodyn, Phenylon und Sedatin.

Phenylhydrazin wird gewonnen, indem man durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf Anilin zunächst Diazobenzol darstellt

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{NOOH} = H_2O + \underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5N=N.OH}$$

und dieses durch Reduktion mit nascirendem Wasserstoff in Phenylhydrazin überführt

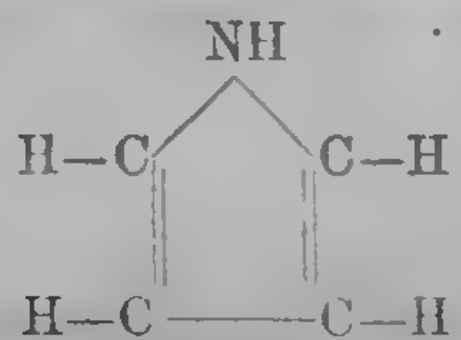
$$\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5-N=N-OH} + H_2 = H_2O + \underset{\text{Phenylhydrazin.}}{C_6H_5-NH-NH_2}$$

Darstellung von Antipyrin. (D.R.P. 26429.) 100 gr Phenylhydrazin werden zu 125 gr Acetessigester gegeben. Das beim Vermischen gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Condensationsprodukt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, die ausgeschiedene, rein weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so gebildete Produkt ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es in derben Prismen, die bei 127° schmelzen.

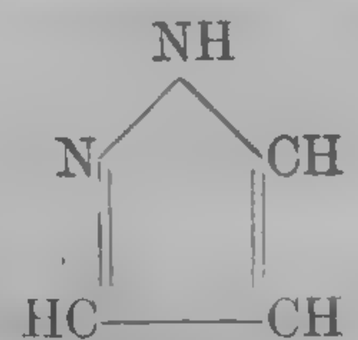
Um aus diesem das Antipyrin darzustellen, erhitzt man es mit gleichen Gewichtstheilen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100° C. Die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Reaktionsmasse wird durch Kochen mit Schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstand das Antipyrin durch Natronlauge als schweres Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit ziemlich viel Aether, in welchem es nicht sehr gut löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man das Antipyrin in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 113° C. schmelzen.

Bevor wir auf die von Knorr gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung eingehen können, wird es nöthig sein, derjenigen Substanzen zu gedenken, von denen das Antipyrin abgeleitet wird.

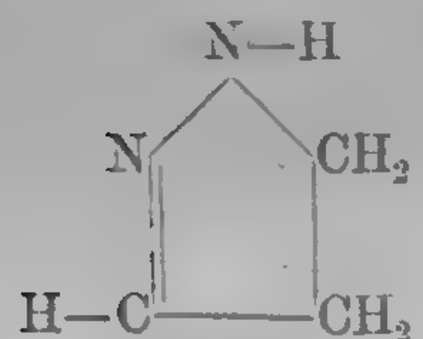
Die Muttersubstanz ist das Pyrazol, $C_3H_4N_2$, welches als ein Derivat des Pyrrols angesehen werden kann. Bei der Reduktion geht das Pyrazol unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Pyrazolin, $C_3H_6N_2$, über. Denkt man sich in diesem eine $=CH_2$-Gruppe durch die $=CO$-Gruppe ersetzt, so resultirt das Pyrazolon $C_3H_4N_2O$



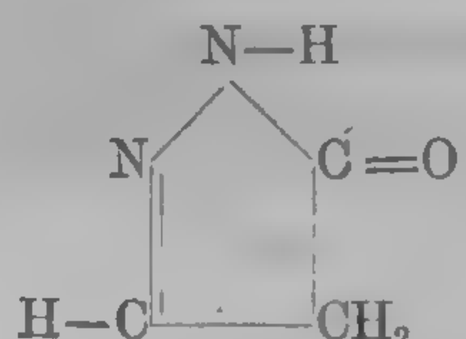
Pyrrol



Pyrazol



Pyrazolin



Pyrazolon.

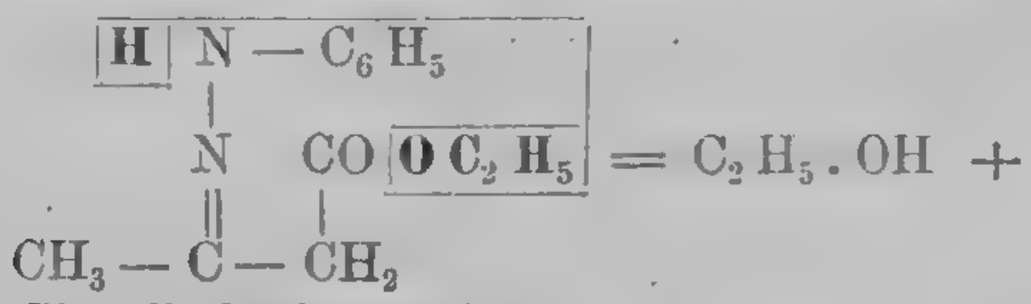
Beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Acetessigester bildet sich unter Wasserabspaltung zunächst ein ölartiges Produkt, wahrscheinlich der Phenylhydrazinacetessigester,

$$C_6H_5NH-N\begin{vmatrix}H_2\\O\end{vmatrix} + C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2-COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O +$$

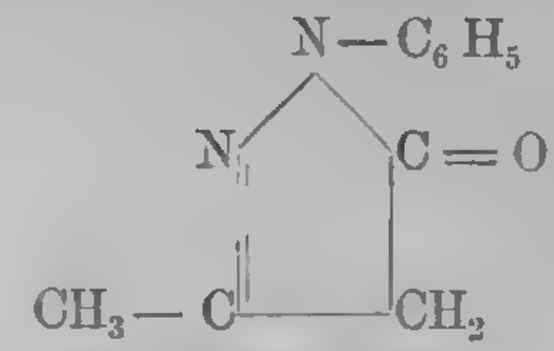
$$C_6H_5NH-N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2-COOC_2H_5\end{matrix}$$

Phenylhydrazinacetessigester

welcher beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol einen Abkömmling des Pyrazols, das „Phenylmethylpyrazolon“, $C_{10}H_{10}N_2O$, liefert.

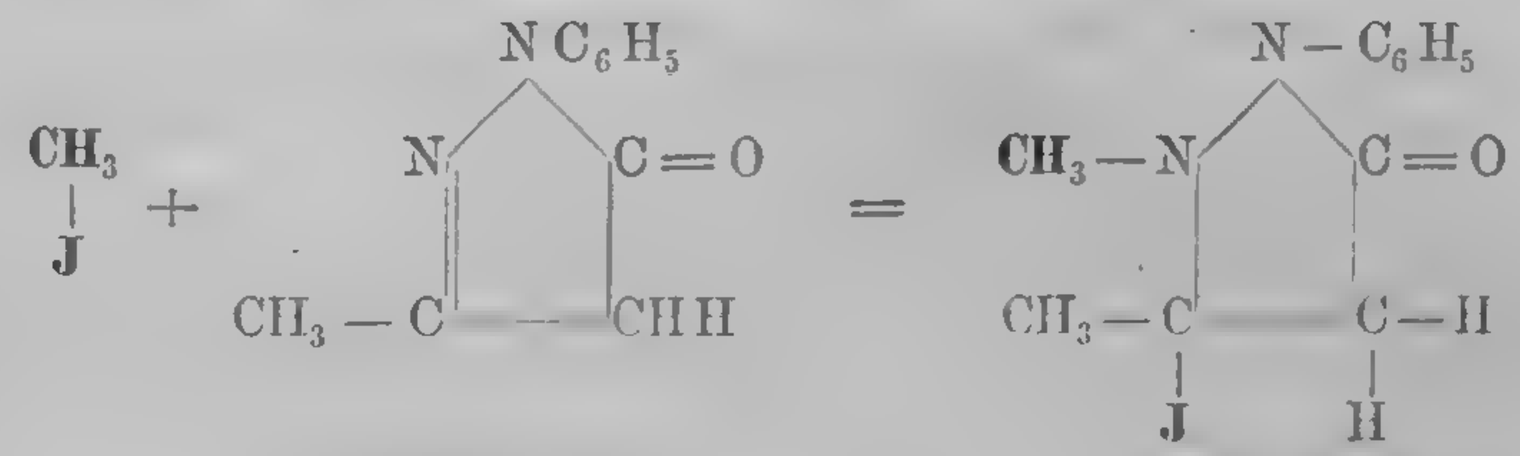


Phenylhydrazinacetessigester



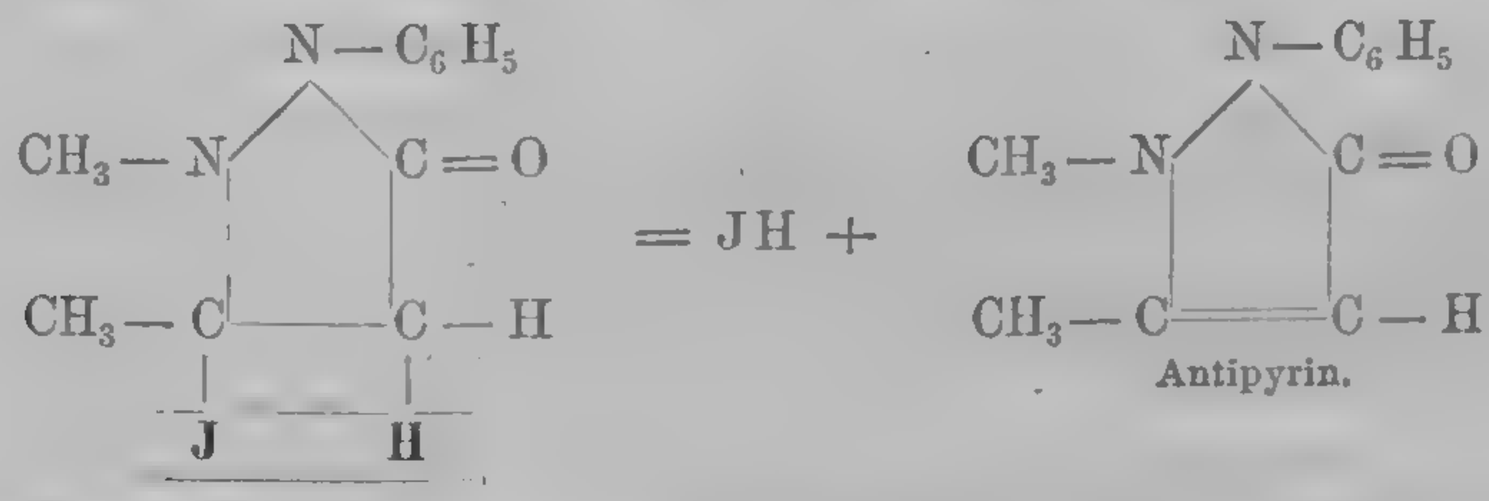
Phenylmethylpyrazolon.

Das Phenylmethylpyrazolon ist derjenige Körper, welcher früher als „Monomethyloxychinizin“ bezeichnet wurde. Erhitzt man dasselbe in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, so wird Antipyrin gebildet, indem zunächst ein Molekül CH_3J addirt wird:



Phenylmethylpyrazolon — Additionsprodukt

und das so entstandene Additionsprodukt unter Abspaltung von Jodwasserstoff in Dimethylphenylpyrazolon (= Antipyrin) und Jodwasserstoff zerfällt, bez. jodwasserstoffsaures Antipyrin bildet.



Antipyrin.

Eigenschaften. Das Antipyrin gelangt in den Handel in Form eines beinahe geruchlosen weissen Krystallmehles; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann es auch in wohlausgebildeten grösseren säulenförmigen Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 113° C. In Wasser ist es — im Gegensatz zu dem Phenylmethylpyrazolon oder Oxymethylchinizin sehr leicht löslich; 1 Th. Antipyrin löst sich schon in weniger als dem gleichen Gewicht kalten Wassers auf. 1 Th. Antipyrin löst sich ferner auf in etwa 1 Th. Alkohol, ebenso in 1 Th. Chloroform, dagegen erst in 50 Th. Aether.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Antipyrin eine wohlcharakterisirte Base und giebt als solche die für diese Körperklasse charakteristischen Reaktionen. Beispielsweise vereinigt es sich mit Säuren durch direkte Addition zu Salzen, die denen des Ammoniaks analog constituirt sind. Abweichend von anderen Basen zeigt das Antipyrin das bemerkenswerthe Verhalten, gegen Lackmuspapier neutral zu reagiren.

In wässriger Lösung zeigt das Antipyrin zwei sehr charakteristische Reaktionen, welche seine Identificirung ungemein erleichtern.

Durch Eisenchlorid wird es tiefroth gefärbt (s. unten). Die Reaktion ist noch bei einer Verdünnung des Antipyrins von 1 : 100000 wahrnehmbar.

Durch Salpetrige Säure entsteht in der verdünnten Lösung eine blaugrüne Färbung, in concentrirten Lösungen eine Ausscheidung grüner Krystalle. Die Reaktionsgrenze liegt bei einer Verdünnung von 1 : 10000. Die Grünfärbung wird bedingt durch Bildung von Isonitrosoantipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Ausserdem giebt es mit Gerbsäure ein schwerlösliches Tannat, überhaupt mit der Mehrzahl der sog. allgemeinen Alkaloidreagentien Fällungen.

Prüfung. Das Arzneibuch beschreibt das Antipyrin als farblose tafelförmige Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruche und mild-bitterem Geschmack. Der Schwerpunkt ist, da das Antipyrin in Form eines krystallinischen Pulvers in den Handel gelangt, auf die Farblosigkeit und Geruchlosigkeit, sowie auf den milden bitteren Geschmack zu legen, da in Frankreich und in der Schweiz Produkte erzeugt werden, welche nicht farblos sind, bisweilen deutlich (nach Petroläther) riechen und nicht milde schmecken. Der Schmelzpunkt liege bei 113°; unreine Präparate schmelzen in der Regel niedriger.

Als Identitätsreaktionen führt das Arzneibuch folgende auf:

1. Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 = 100) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung des schon erwähnten Tannates.

2. 2 ccm der wässrigen Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün gefärbt, nämlich in Folge Bildung von Isonitroso-Antipyrin. An Stelle von rauchender Salpetersäure kann man auch ein Gemisch von Kaliumnitrit und Essigsäure anwenden. Erhitzt man die grüne Flüssigkeit zum Sieden und fügt nun einen weiteren Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, so geht die grüne Färbung in roth über, und zwar in Folge tiefergehender Zersetzung.

3. 2 ccm einer wässrigen Antipyrinlösung (1= 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung (s. vorher) eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen conc. Schwefelsäure in hellgelb[1]) übergeht.

Von Prüfungen auf Verunreinigungen sind, ausser den zu Eingang dieses Abschnittes angegebenen physikalischen, die nachstehenden aufgeführt:

1. Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmacke und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Dadurch wird gefordert die Abwesenheit von freier Säure, bez. alkalisch reagirenden Substanzen, ferner harzigen und färbenden Verunreinigungen und von Metallen. 2. Beim Verbrennen auf dem Platinbleche hinterlasse 0,5 bis 1 gr Antipyrin keinen feuerbeständigen Rückstand, welcher natürlich aus unorganischen Verunreinigungen bestehen würde.

Aufbewahrung. Das Arzneibuch hat das Antipyrin den indifferenten, also ohne besondere Vorsicht aufzubewahrenden Arzneistoffen zugetheilt. In diesem Vorgehen liegt eine gewisse Inconsequenz gegenüber anderen Mitteln, gegen welche schärfer vorgegangen wurde, obgleich ihre Resorption bei weitem schwieriger erfolgt.

Da Antipyrin in reinem Zustande nicht besonders lichtempfindlich ist, so bedarf es bezüglich seiner Aufbewahrung keiner besonderen Vorschriften.

---

[1]) Die Angabe über die Entfärbung der rothgefärbten Flüssigkeit durch conc. Schwefelsäure soll Verwechselungen mit anderen Präparaten verhüten. Schweissinger hat darüber folgende Angaben gemacht:

Ein Tropfen Eisenchloridlösung ruft in 2 ccm einer $^1/_{10}$procentigen Antipyrinlösung eine stark rothbraune Färbung hervor, welche auf Zusatz eines Tropfens conc. Schwefelsäure verschwindet, während unter gleichen Verhältnissen

Carbolsäure blau	auf Zusatz von Schwefelsäure				schwachgelb
Salicylsäure violettblau	-	-	-	-	farblos
Resorcin blau	-	-	-	-	gelbbraun
Kairin zuerst hellbraun	-	-	-	-	
Kairin dann schmutzig	-	-	-	-	purpurroth
Kairin dunkelbraun	-	-	-	-	
Antipyrin rothbraun	-	-	-	-	farblos
Chinin farblos	-	-	-	-	farblos

wird.

Anwendung. Das Antipyrin wird innerlich als Antipyreticum bei fieberhaften Zuständen (Febris intermittens und recurrens) gegeben und setzt in Gaben von 4—6 gr die Temperatur um 1,5 bis 3° C. herab, nur in seltenen Fällen bleibt die Wirkung aus. Indessen verursacht es nicht selten Erbrechen und die Entstehung von Exanthemen, welche jedoch nach einigen Tagen zu verschwinden pflegen. — Gegen Malaria wirkt Antipyrin nicht. Dagegen ist es mit Erfolg bei Gelenkrheumatismus angewendet worden. Aeusserlich angewendet zeigt es antiputride (fäulnisshemmende) und hämostatische (blutstillende) Eigenschaften und soll in letzterer Beziehung sogar Eisenchlorid und Ergotin übertreffen.

Bei subcutaner Anwendung soll es nach Germain-Sée in der Nähe der Injektionsstelle schmerzstillend wirken, ohne die unangenehmen Nebenwirkungen des Morphiums zu zeigen.

Die Dosis ist für Erwachsene 3—4 mal täglich 2—3 gr, für Kinder 3—4 mal täglich 0,2—0,5—0,8 gr.

Da Antipyrin mit einer ganzen Anzahl vielbenutzter Arzneimittel nicht erwartete Aenderungen eingeht, so beachte man folgende Winke:

1. Man vermeide es, Antipyrin mit Substanzen zusammenzubringen, welche Salpetrige Säure enthalten oder entwickeln können, z. B. Amylium nitrosum und Spir. Aether. nitrosi, andernfalls kann sich das grüne Isonitroso-Antipyrin bilden. Das letztere wird von Einigen für ungiftig erklärt, andererseits ist behauptet worden, dass durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf Antipyrin neben Isonitroso-Antipyrin auch kleine Mengen Blausäure entstehen.
2. In Gemischen von Antipyrin mit Quecksilberchlorür (Calomel) soll eine organische, sehr giftige Quecksilberverbindung entstehen.
3. Antipyrin und Carbolsäure fällen sich schon in verdünnten Lösungen gegenseitig aus; man verordne diese beiden also nicht zusammen.
4. Antipyrin und Natriumsalicylat in Pulverform zusammengerieben giebt nach einiger Zeit eine schmierige Masse. In Lösungen scheinen beide Substanzen nicht aufeinander einzuwirken.
5. Antipyrin und Chloralhydrat geben beim Zusammenreiben eine ölige Flüssigkeit, welche die Reaktionen ihrer Componenten nicht mehr zeigt. Ebenso giebt Antipyrin mit β-Naphthol eine feuchte Mischung.
6. Gerbsäure fällt Antipyrin aus seiner Lösung als Tannat.
7. Dagegen erhöht Antipyrin die Auflöslichkeit des Coffeïns und der Chininsalze in Wasser.

Von Derivaten des Antipyrins, welche man versuchte, an dessen Stelle zu setzen, seien folgende erwähnt:

Antipyrinum citricum wird aus Missverständniss bisweilen verordnet, aber fabrikmässig nicht dargestellt, weil kein Bedürfniss vorliegt, Antipyrinsalze darzustellen. Der Apotheker setze das „citricum“ in Klammern und gebe Antipyrin ab.

Antipyrinum salicylicum (Salipyrin) ist Antipyrinsalicylat. Weisse Krystalle, in Wasser schwer löslich, Schm.-P. 91,5°.

Hypnol, ein Condensationsprodukt von Antipyrin mit Chloralhydrat, von L. Reuter zuerst dargestellt.

Physiologisches. Ueber die Schicksale, welche das Antipyrin im Organismus erleidet, ist Sicheres bis jetzt nicht ermittelt worden. Nach Umbach und v. Nencki wird nach Antipyringebrauch beim Menschen die gepaarte Schwefelsäure (Aetherschwefelsäure) nur wenig, bei Hunden dagegen in deutlicher Weise vermehrt. Nach Schweissinger scheint es, als ob ein Theil des Antipyrins unverändert in den Urin übergehe; wenigstens gab der Urin nach Einnahme von 1 gr Antipyrin nach Verlauf von 1 Stunde mit Eisenchlorid Rothfärbung, nach 24 Stunden blieb dieselbe aus. Enthält der Urin wenig Antipyrin, so wird er zunächst zur Sirupsconsistenz eingedampft und der Rückstand mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Entfärbung des Urins durch Thierkohle vor dem Eindampfen erleichtert die Wahrnehmung der Reaktion.

Apomorphinum hydrochloricum.

Apomorphinhydrochlorid; salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Apomorphin; Apomorphinhydrochlorat; Chlorhydrate d'apomorphine; Hydrochlorate d'apomorphine; Hydrochlorate of apomorphia; Muriat of apomorphia.

Weisse oder grauweisse Kryställchen, mit etwa 40 Theilen Wasser oder Weingeist neutrale Lösungen gebend, in Aether und Chloroform fast unlöslich. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von Licht, färbt sich das Salz bald grün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft bald purpurroth und allmählich schwarz. Der durch Natriumbicarbonatlösung in der wässerigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag färbt sich an der Luft sehr bald grün; er wird dann von Aether mit purpurvioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird von der mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung des Salzes sofort reducirt.

Die wässerige Lösung des Salzes sei farblos oder doch nur wenig gefärbt; ein Präparat, welches mit 100 Theilen Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen. Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Aether darf letzterer gar nicht oder doch nur blassröthlich gefärbt werden. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,02 g. Grösste Tagesgabe 0,10 g.

Geschichtliches. Matthiessen und Wright erhielten 1869 beim Erhitzen von Morphin, wie auch von Codeïn, mit concentrirter Salzsäure ein Morphinderivat, welchem sie den Namen „Apomorphin“ gaben (*ἀπό*, griech. entspricht dem lateinischen a, ab, also entstanden, hervorgegangen aus Morphin) (Proceedings of the Royal Soc. 1869. Ann. der Chem. Suppl. VII).

Die englischen Aerzte Gee und Pierce erkannten ein Jahr später zuerst die Erbrechen erregende Wirkung dieses Morphinderivats. Die physiologische Wirkung desselben wurde von einer ganzen Reihe von Forschern weiter studirt:

V. Siebert (Wagner's Arch. f. Heilkunde 1871), Riegel und Boehm (D. Arch. f. klin. Medizin 1872), M. Loeb (Berl. klin. Wochenschrift 1872), H. Koehler, L. Quehl, E. Harnack, Hager, E. Vallender, W. Hack, Reichert, Frommüller, Jurasz, Jürgensen, Rossbach u. A. veröffentlichten ihre Beobachtungen über die Wirkungen des Apomorphins in physiologischer und therapeutischer Beziehung. Diese Untersuchungen ergaben, dass dieses Alkaloid subcutan injicirt viel sicherer Erbrechen bewirke wie innerlich genommen, dass es subcutan angewendet viel rascher brechenerregend wirke wie Brechweinstein, Ipecacuanha und Kupfersulfat. Sie ergaben ferner die Bedeutung dieses Mittels als Expectorans, dass es insbesondere bei Pneumonien, Laryngitis, schleimigem Asthma, Bronchitis von grossem Werthe ist, um den stockenden Auswurf zu fördern und den Hustenreiz zu mildern.

Bildung und **Darstellung.** Der Vorgang der Bildung des Apomorphins aus Morphin besteht in einer Abspaltung von Wasser aus dem Morphinmolekül:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Diese Wasserabspaltung aus dem Morphinmolekül kann durch Einwirkung von Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Morphin im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von ca. 140° C. bewirkt werden (Matthiessen und Wright) oder durch Erhitzen einer concentrirten Morphinchlorhydratlösung mit einer concentrirten Zinkchloridlösung auf 120 bis 125° (Mayer).

Codeïn, welches ein Methyläther des Morphins ist, und welches aus letzterem synthetisch durch Einwirkung von Methyljodid und Aetznatron oder von methylschwefelsaurem Kalium dargestellt werden kann, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° C. ebenfalls Apomorphin:

$$C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 + HCl = H_2O + CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2$$

Codeïn — Salzsäure — Wasser — Methylchlorid — Apomorphin.

Zur Darstellung des Apomorphins schliesst man 1 Theil Morphin und 20 Theile concentrirte Salzsäure in ein Glasrohr oder einen Autoclaven ein, so dass die Füllung $^4/_5$ des Gefässes einnimmt, und erhitzt während 3 Stunden im Oelbade bei einer Temperatur von 140 bis 150° C. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Gefässes mit luftfreiem Wasser verdünnt, mit Natriumbicarbonat übersättigt, der Niederschlag gesondert und mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, welche nur das Apomorphin, nicht aber etwa unverändert gebliebenes Morphin lösen. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der Aether- oder Chloroformlösung scheidet sich das Apomorphinhydrochlorid in Kryställchen aus. Durch Umkrystallisiren des gewonnenen Salzes aus Wasser wird die Ausbeute sehr reducirt, da der Luftsauerstoff mit grosser Schnelligkeit zersetzend auf das Apomorphin einwirkt. Siebert empfiehlt bei obigem Verfahren eine Salzsäure von höchstens 25 % zu nehmen.

Chemisches Verhalten des Apomorphins. Dieses Alkaloid stellt in freiem Zustande eine amorphe Substanz dar, welche sich an der Luft (unter Sauerstoffaufnahme) schnell grün färbt. Es ist etwas in Wasser löslich, namentlich in kohlensäurehaltigem. Es löst sich ferner in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und zwar in reinem Zustande ohne Färbung auf. Die Lösungen des durch Oxydation veränderten Apomorphins in Wasser und Weingeist besitzen eine smaragdgrüne, die in Aether und Benzol eine purpurviolette, die in Chloroform eine blauviolette Farbe. Eine Lösung des Apomorphins in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Aether der Lösung einen Farbstoff, welcher durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Fällen derselben mit Salzsäure in indigoblauen Flocken erhalten werden kann.

Die wässrige und weingeistige Lösung des reinen Apomorphins ist farblos, wird aber an der Luft in Folge von Oxydation bald grünlich. Mit Salpetersäure giebt es eine blutrothe, mit concentrirter Salzsäure eine bräunlichrothe Lösung. Die Apomorphinlösungen wirken besonders in der Wärme reducirend auf die Salze der edelen Metalle. Mit Goldchlorid entsteht ein purpurrother, mit Pikrinsäure, selbst in verdünnten Lösungen, ein gelber Niederschlag. Im Uebrigen giebt das Apomorphin mit fast allen Alkaloidreagentien Reaktionen.

Vom Morphin unterscheidet sich das Apomorphin zunächst durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, besonders aber durch die Löslichkeit in Aether, Chloroform und Benzol, worin Morphin fast unlöslich ist. Das im Apomorphin etwa vorhandene Morphin hinterbleibt beim Auflösen in Chloroform als Rückstand, welcher sich mit Ferrichlorid in stark verdünnter Lösung bläut, während Apomorphin sich damit rosa färbt. Dagegen theilt es mit dem Morphin die Eigenschaft, in ätzenden Alkalien (mit Ausnahme des Ammoniaks) löslich zu sein, wahrscheinlich, weil es wie das Morphin eine Phenolgruppe enthält.

Eigenschaften des offizinellen Apomorphinhydrochlorids. Dieses Salz bildet weisse, weissliche oder grauweisse Kryställchen, löslich in 30 Th.

Wasser, circa 20 Th. Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Amylalkohol. Im trockenen Zustande ist es ziemlich unveränderlich, im feuchten Zustande oder mit feuchter Luft in Berührung unterliegt es der Zersetzung unter Annahme einer grünen Färbung.

Die Formel des Salzes ist $C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$. Das Molekulargewicht 303,5.

Die Grünfärbung, welche beim Stehen der wässrigen Lösung des Apomorphinhydrochlorids an der Luft auftritt, wird durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Essigsäure zu der Lösung verhindert.

Es kommt auch ein amorphes Apomorphinhydrochlorid in den Handel, welches nicht offizinell ist. Dasselbe ist leicht von dem krystallinischen zu unterscheiden, indem es meist eine grüne Farbe hat und unter dem Mikroskop hyaline, amorphe, gelbfarbige Massen dem Auge darbietet.

Prüfung des offizinellen Apomorphinhydrochlorids.

1. Bei der mikroskopischen Betrachtung (s. Fig. 64) dürfen nur säulenförmige Krystalle, nicht aber amorphe Massen von amorphem Apomorphinhydrochlorid zu erkennen sein.

Beigemengtes Morphinhydrochlorid unterscheidet sich durch die weit kleineren, spiess- und nadelförmigen Krystalle.

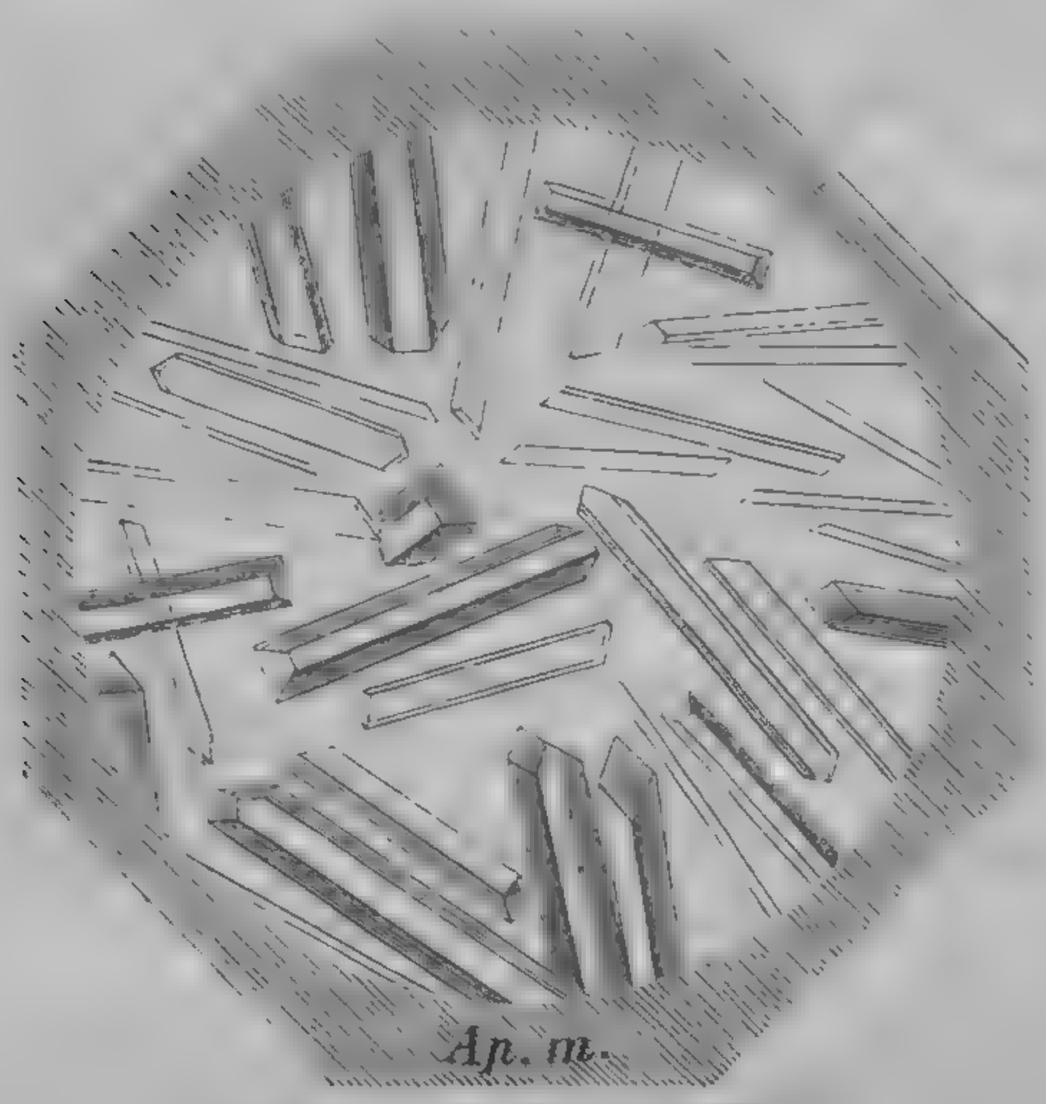


Fig. 64. Apomorphinhydrochlorid.

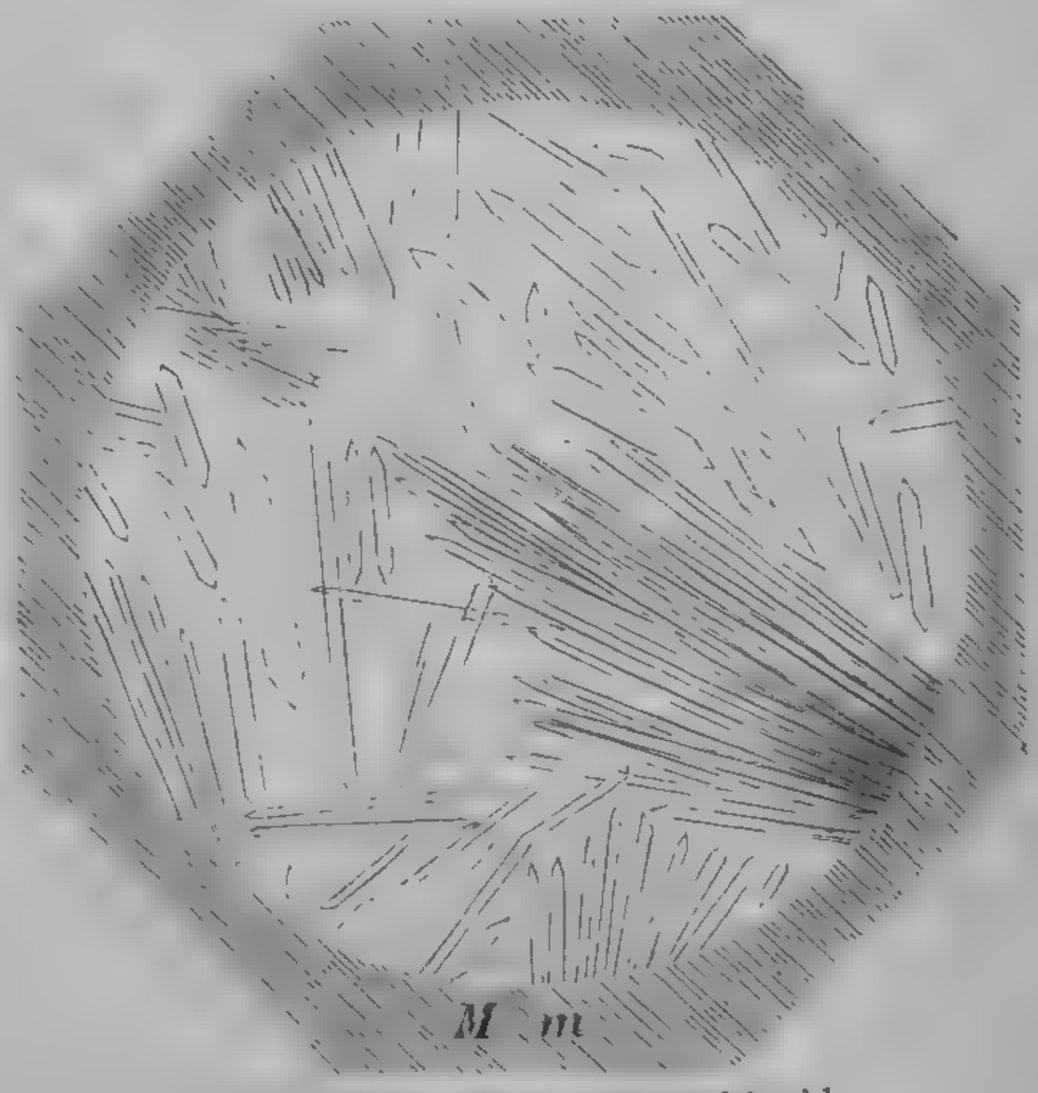


Fig. 65. Morphinhydrochlorid.

2. Es werden etwa 0,02 gr des Salzes mit $^1/_2$ Tropfen Wasser befeuchtet und der Luft und dem Tageslichte ausgesetzt. Allmählich muss eine Grünfärbung eintreten.

3. Eine gleiche Menge des Salzes mit 2 Tropfen Salpetersäure auf einem Objektglase mit einem Glasstabe gemischt, muss eine blutrothe Färbung annehmen.

4. Eine gleiche Menge mit circa 2,5 ccm Aetznatronlauge gemischt, muss eine klare Lösung ergeben, welche an der Luft purpurfarben, schliesslich schwarz wird.

5. Eine gleiche Menge übergiesst man mit 3—4 ccm Aetzammon. Es muss alsbald eine Purpurfärbung eintreten, und um so schneller, wenn man etwas erwärmt. Giebt man dazu 2—3 Tropfen Silberlösung, so wird das eintretende Silber sofort reducirt und schwarz gefällt. (Die Lösung in Aetznatron muss ebenfalls eine Silberreduktion bewirken.)

6. Eine gleiche Menge des Salzes mit Wasser und etwas Natriumbicarbonat versetzt, erfährt eine Fällung, welche durchschüttelt eine grüne Farbe annimmt.

7. Eine Lösung von 0,05 gr des Salzes, in 5 ccm destill. Wasser, welches vorher durch Aufkochen von einem etwaigen Luftgehalte befreit wurde, soll farblos oder fast farblos sein. Ist diese Lösung smaragdgrün, so darf das Salz nicht in Anwendung kommen.

8. Verdünnt man einen Theil der oben bereiteten Lösung des Salzes (von 1 auf 100) auf das 40fache Volum mit destill. Wasser (somit auf 1 : 4000), so giebt die Lösung mit Goldchlorid noch einen deutlichen purpurrothen Niederschlag (von feinvertheiltem metall. Gold), welcher sich an der Luft braunroth färbt.

Ein anderer Theil der Lösung, auf das 200 fache Volum (somit auf 1 : 20 000) verdünnt, giebt mit Goldchlorid noch eine purpurrothe Färbung.

Die Proben 1, 3 und 5 dürften genügen, das offizinelle Salz zu erkennen und seine gute Beschaffenheit zu bestimmen.

Aufbewahrung. Apomorphinhydrochlorid gehört zu den stark wirkenden, daher abgesondert aufzubewahrenden Stoffen und wird wegen seiner Empfindlichkeit gegen die atmosphärische Luft, in kleine 1-Grammfläschchen vertheilt, verkorkt und versiegelt in eine Büchse eingestellt aufbewahrt. Obgleich Apomorphinhydrochlorid zu den starken Giften gehört und wohl neben Atropin seinen Stand haben müsste, so wird ein Vergreifen und Verwechseln nicht so leicht stattfinden, indem der Vorrath gewöhnlich ein sehr geringer ist und die Vertheilung in sehr kleine Fläschchen den Dispensirenden auf den Charakter des Präparates aufmerksam machen würde.

Wesentlich ist, dass das Salz trocken ist, und darf es zwischen Fliesspapier gepresst keine erkennbare Feuchtigkeit abgeben. Ein feuchtes Salz verdirbt trotz aller Vorsorge. Es ist zweckmässig, die kleinen gut geschlossenen Fläschchen in ein Hafenglas einzusetzen, einen Bausch Baumwolle darauf zu legen, diesen Bausch mit einem Gramm Aether zu befeuchten und dann das Hafenglas dicht geschlossen in die Standbüchse einzusetzen. In dieser Weise hält sich das Salz über Jahr und Tag unverändert.

Wirkung und Anwendung. Das Apomorphin hat keine narkotischen Eigenschaften mehr. In kleineren Gaben wirkt es nervenerregend, auf grössere Gaben erfolgt eine Lähmung des Gehirns und der Medulla oblongata.

Zu hervorragender Bedeutung ist das Apomorphin durch seine brechenerregende Wirkung gelangt. Diese Wirkung ist auf die Erregung des centralen Nervensystems zurückzuführen. Es zeichnet sich vor anderen Brechmitteln dadurch aus, dass es sich subcutan anwenden lässt, wobei es an der Injektionsstelle höchst selten Entzündungen veranlasst, und dass die Wirksamkeit in viel kürzerer Zeit eintritt (in 5 bis 15 Minuten) wie bei den gebräuchlicheren anderen Brechmitteln.

Chloroform und Chloral setzen die Brechwirkung des Apomorphins erheblich herab (Coyne und Budin).

Vom Magen aus wirkt es langsamer und unzuverlässiger wie subcutan injicirt, so dass dem Magen kein direkter Antheil an der Brechwirkung zugeschrieben werden kann.

Durch seine Eigenschaft, die Secretion der Schleimdrüsen der Respirationsorgane zu vermehren, ist das Apomorphin als Expectorans zu weiterer Bedeutung gelangt.

Es wurde ferner durch Apomorphininjektionen eine Hemmung epileptischer Anfälle constatirt (Riegel und Vallender).

Dosirung. Als Emeticum wird Apomorphinhydrochlorid zu 0,005 bis 0,01 in wässriger Lösung subcutan gegeben.

Als Expectorans und den Hustenreiz milderndes Mittel wird es zu 0,005 bis 0,01 in Einzelgaben 3 bis 4stündlich innerlich angewendet. Im Durchschnitte genügt eine Tagesgabe von 0,03 bei Kindern und 0,06 bei Erwachsenen. Das Arzneibuch giebt als grösste Einzelgabe 0,02, als grösste Tagesgabe 0,10 an.

In Klystierform wirken 0,1 bis 0,2 brechenerregend.

Die Anwendung des Apomorphins hat bei Kindern schon einigemale unangenehme Folgen gehabt, indem Collapszustände durch dasselbe hervorgerufen wurden. Diese Erfahrungen und die leichte Zerzetzlichkeit des Präparates mögen die Ursachen sein, dass das Apomorphin weniger häufig angewendet wird, wie dasselbe seinen übrigen werthvollen Eigenschaften nach verdiente. Die Zersetzlichkeit wird übrigens durch Zusatz verdünnter Säuren wesentlich verringert, das gleiche gilt von einer Zuckerlösung, welche, wie Blaser constatirte, die 1 proc. wässrige Lösung sehr gut conservirt.

Die Jurasz'sche *Mixtura expectorans* wird zusammengesetzt: ℞ Apomorphini hydrochlorici 0,01 (—0,03), Aquae destillatae 120,0, Acidi hydrochlorici guttas 5 und Syrupi simplicis 30,0. M. D. S. Zweistündlich einen Esslöffel.

Zu Injektionen als Brechmittel wird es in folgender Weise gegeben: ℞ Apomorphini hydrochlorici 0,1, Aq. dest. 10,0, S. zu subcutanen Injektionen, Brechmittel, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Pravaz'sche Spritze voll bei Erwachsenen.

Aquae destillatae.

Destillirte Wässer.

Die destillirten Wässer sollen den Geruch und den eigenthümlichen Geschmack der flüchtigen Bestandtheile derjenigen Substanzen haben, aus welchen sie bereitet sind.

Vor der Abgabe sind sie zu filtriren. Schleimige und gefärbte Wässer sind zu verwerfen. — Die destillirten Wässer dürfen durch Mischung mit Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung nicht erleiden.

Geschichtliches. In den Werken des Joh. Actuarius, eines Hofarztes zu Constantinopel im 13. Jahrh., werden einige über Arzneisubstanzen destillirte Wässer, deren Zahl bis gegen Ende des vorigen Jahrh. in den Dispensatorien über alles Maass zunahm, bereits erwähnt. Die aus Vegetabilien bereiteten destillirten Wässer stellte man meist dadurch her, dass man das frische saftige Vegetabil zerschnitten und zerquetscht unter Zusatz von Wasser in einen Glaskolben gab und nun durch Erhitzen im Sandbade den wässerigen Theil abdestillirte.

Die allgemeinen Anforderungen, welche das Arzneibuch unter obiger Ueberschrift an die „destillirten Wässer“ stellt, beziehen sich in erster Linie selbstverständlich auf die fünf durch Destillation darzustellenden Wässer des Arzneibuches, sie werden aber folgerichtig auch auf die zwar nicht im Arzneibuche behandelten, aber doch in den Apotheken vorräthig gehaltenen destillirten Wässer überhaupt zu übertragen sein.

Die **Destillation** kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, entweder über freiem Feuer oder durch Dampf.

1. **Destillation über freiem Feuer.** Den hierzu am häufigsten benutzten einfachen Destillirapparat veranschaulicht Fig. 66. *a* ist die Destillirblase aus Kupfer, *b p* der Helm, *c* der Feuerungsraum, *d* das Aschenloch, *o o* Feuerungszüge. Bei *p* ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss *e e* verbunden, welches bei *m* sein Abflussrohr hat. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in einem kupfernen oder hölzernen Fasse *f*. Geschlossen ist der Kühlraum durch den zinnernen Cylinder *g*, den man den inneren Kühlcylinder nennt, *f* ist dagegen der äussere. Der dichte Verschluss zwischen dem inneren Kühlcylinder und dem Kühlraum ist bei *x* durch eine Flanschenverbindung bewerkstelligt. *k* und *l* sind lange Trichterröhren, in welche man das Kühlwasser einfliessen lässt. Das erwärmte Kühlwasser fliesst aus *h* und *i* ab. *n* ist eine Flasche, Vorlage genannt, zum Auffangen des Destillates.

In diese Blase *a* giebt man die Droge und das Wasser. Wird dieses in's Kochen gebracht, so steigt der mit den flüchtigen Antheilen der Droge beladene Wasserdampf durch den Helm *b* in den Kühlraum *e e*, er wird hier abgekühlt, verdichtet sich zu tropfbarem Wasser, welches durch das Ausflussrohr *m* in die Vorlage *n* rinnt, und sich in derselben ansammelt.

Bei Gebrauch dieses Apparates hat man folgende Umstände wohl zu beachten:

1. dass die Mischung von Vegetabil und Wasser hinreichend dünnflüssig ist, damit sie sich nicht am Boden der Blase festsetzt und anbrennt. Ehe man die Destillation in Gang bringt, rührt man deshalb den Blaseninhalt noch einmal um. Das Anbrennen ganz sicher zu verhüten, ist in dem Blasen-

raume die Anbringung eines siebförmig durchlöcherten, kupfernen Diaphragma, auf welches das Vegetabil aufgeschüttet wird, zu empfehlen.

2. Ein grosser Theil solcher Mischungen, besonders die, welche Eiweissstoffe (Schleim) enthalten und unter diesen vorzugsweise die Blumen, haben eine grosse Neigung, beim ersten Aufkochen überzusteigen. Aus diesem Grunde darf die Blase mit Flüssigkeit nur halb oder bis zu $^2/_3$ angefüllt sein. Jede Destillation wird unter allmählicher Verstärkung der Feuerung in Gang gebracht.

3. Die Abkühlung ist so zu regeln, dass das Destillat vollständig erkaltet, also nicht dampfend in die Vorlage abfliesst. Es ist eine alte Erfahrung, dass lebhaft destillirte, oder heiss und dampfend abfliessende Pflanzenwässer bei der Aufbewahrung nach kurzer Zeit schleimig werden.

In der Regel giebt man das Vegetabil mit dem Wasser gegen Abend in die Blase, befördert durch Umrühren die Mischung, setzt den Destillirapparat vollständig zusammen,

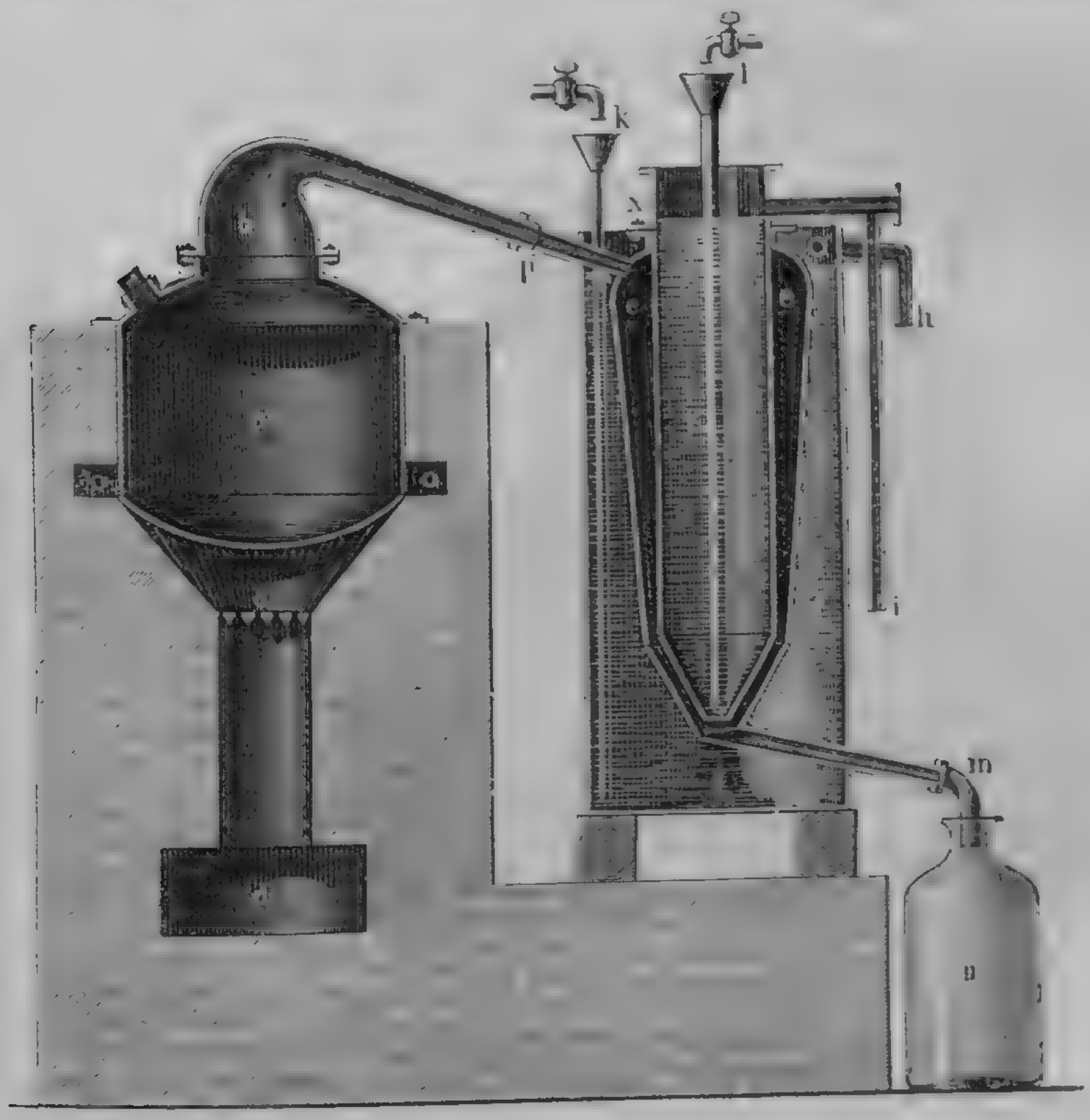


Fig. 66.

indem man den Helm aufsetzt und mit dem Kühlgefäss verbindet, sowie die Vorlage anlegt. Die Fugen werden entweder durch Pappringe und Verschraubung der Flanschen oder durch Lutum, aus Leinmehl, Roggenmehl und Wasser gemischt, geschlossen. Dieses Lutum wird mit genässten Fingern angedrückt und geglättet. Am anderen Morgen wird der Blaseninhalt mittels eines Stabes, den man durch den Tubus der Blase steckt, nochmals umgerührt, die Blase geheizt und die Destillation ausgeführt.

2. **Dampf-Destillation.** Eine andere Destillirmethode besteht darin, dass man aus einem Kochgefäss Wasserdampf in die Destillirblase, welche mit dem Vegetabil beschickt ist, leitet. Der Wasserdampf nimmt die flüchtigen Stoffe aus letzterem auf und tritt in den Kühlraum etc.

Diese Methode ist nur anwendbar, wenn man einen Dampfapparat hat, in welchem der Wasserdampf eine wenigstens um $^1/_3$ Atmosphäre höhere Spannung erlangen kann. Wasserdämpfe von gewöhnlicher Spannung sind nicht hinreichend. Das Vegetabil wird

mit Wasser durchfeuchtet auf einen siebförmigen Boden in der Blase geschichtet und mittels eines Rohres der Dampf unterhalb des siebförmigen Bodens durch das Vegetabil geleitet. Wird letzteres trocken in die Blase gegeben, so bleibt in den meisten Fällen die Abtreibung der flüchtigen Stoffe eine unvollständige[1]).

Der im Kessel *e* entwickelte Dampf wird unter einem Drucke von ca. $^1/_3$ Atmosphäre durch die Kräuterschicht in dem Cylinder *d* getrieben. Nachdem er die flüchtigen Theile der Droge aufgenommen hat, steigt er in das Kühlrohr *k* und läuft als Flüssigkeit verdichtet in die Vorlage ab.

Die Vorlage ist stets eine Flasche und so geräumig, dass das ganze Destillat in ihr gesammelt werden kann. Das Destillat wird mit dem darin etwa schwimmenden flüchtigen Oele tüchtig durchschüttelt, einen bis zwei Tage an einem Ort von mittlerer Temperatur bei Seite gestellt und dann durch ein reines leinenes, vorher mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Kolatorium gegossen. Zuweilen ist die Quantität des ausgeschiedenen Oels beträchtlich genug, um sie zu sammeln und in den Gebrauch zu ziehen. Die Vorlage in vorstehender Abbildung ist eine sogenannte Florentiner Flasche.

Im Uebrigen lassen sich allgemein gültige Vorschriften zur Darstellung destillirter Wässer nicht geben, da jede Droge eine besondere Behandlung erfordert, um ein möglichst gutes Destillat zu liefern.

Fig. 67. e Dampfentwickler, s Sicherheitsventil, w Wasserstandrohr, z Einsatzkessel, i eingesetzte Infundir- oder Decoctbüchse, c r Dampfrohr, d Dampfcylinder, h Helm, k Kühlrohr. a im Dampfcylinder ein Siebboden, auf welchen das angefeuchtete Vegetabil aufgeschichtet wird. Als Vorlage ist hier eine Florentiner Flasche abgebildet.

Eigenschaften. Die destillirten Wässer sollen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack derjenigen Substanzen haben, aus denen sie gewonnen wurden. Dieser Geruch und Geschmack ist nicht identisch mit den aus jenen Substanzen abgeschiedenen flüchtigen (ätherischen) Oelen. Diese nämlich stellen in der Hauptsache die in Wasser unlöslichen Antheile der flüchtigen Verbindungen dar, während die destillirten Wässer ausser diesen unlöslichen Oelen sehr wahrscheinlich auch noch lösliche flüchtige Bestandtheile enthalten, welche bei der Gewinnung der ätherischen Oele der Lage der Sache nach gar nicht gewonnen werden können.

Den frischdestillirten Wässern haftet in der Regel ein sogen. Blasengeruch an, der seine Entstehung einer geringen Menge Ozon verdanken soll, welches sich bei dem Destillationsprozess angeblich bildet. Um den Blasengeruch zu beseitigen, genügt es, das betreffende Wasser einige Tage in einer nicht ganz verschlossenen Flasche stehen zu lassen. Mit diesem Blasengeruch nicht zu verwechseln ist ein Geruch, welcher als dumpfig oder als muffig

---

[1]) Nach E. Dieterich erhält man bei der Gewinnung von ätherischen Oelen bessere Ausbeute, wenn man direkt mit Wasserdampf destillirt, ohne vorausgegangene Maceration.

bezeichnet wird und der darauf zurückzuführen ist, dass die zur Destillation benutzten Drogen dumpfig waren, oder dass dieser Geruch dem Destillationsapparat in Folge mangelhafter Instandhaltung anhaftete.

Dass die destillirten Wässer klar sein sollen, verlangt das Arzneibuch nicht. Dagegen sollen sie vor der Abgabe filtrirt, d. h. von nicht gelösten flüchtigen Bestandtheilen oder geringen Bodensätzen befreit werden. Es ist zweckmässig, die Vorräthe vor dem Filtriren mehrere Tage bei 15° C. stehen zu lassen, damit sich das Wasser möglichst mit dem Oele sättigt. Das Filtriren geschehe durch angefeuchtetes Filtrirpapier.

Schleimige und gefärbte Wässer sind zu verwerfen. Diese Forderung ist dahin zu verstehen, dass zwar ein Wasser, welches schleimig ist, zu beanstanden wäre, dass dagegen die Abscheidung einiger Flöckchen bei sonst gutem Zustande des Wassers zu Bedenken keineswegs Veranlassung giebt. Aehnlich verhält es sich mit der zweiten Forderung. Die Wässer des Arzneibuches sind zwar sämmtlich ungefärbt, eine Anzahl anderer Wässer dagegen, wie Aqua Sambuci, Aq. Chamomillae, Aq. Melissae u. a., zeigen sehr häufig, ja regelmässig, schwache Gelbfärbung, ohne dass sich das Geringste gegen ihre Beschaffenheit einwenden liesse. — Die Forderung, betreffend das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, richtet sich gegen einen Gehalt an Kupfer, da Zinn, welches in Spuren wohl in jedem destillirten Wasser enthalten ist, bei dieser Prüfung übersehen wird.

Aufbewahrung. Wie die destillirten Wässer am zweckmässigsten aufzubewahren sind, darüber sind die Meinungen noch getheilt. Die einen halten den Abschluss der Luft, die anderen beschränktes Zutreten von Luft für vortheilhafter. Wir empfehlen, empfindliche Wässer in völlig geschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, unter möglichstem Abschluss von Luft aufzubewahren. Der Aufbewahrungsort sei ein trockener Kellerraum, dessen Temperatur möglichst gleichmässig bei 15° C. bleibt.

Von leicht verderbenden destillirten Wassern solche in concentrirtem Zustande vorräthig zu halten, ist dem Apotheker unbenommen. Für die im Arzneibuche aufgeführten Wässer existirt dieses Bedürfniss — weil diese recht gut haltbar sind — nicht, wohl aber für eine Reihe weniger gut haltbarer Wasser. Ein zehnfach concentrirtes Wasser (Aqua decemplex) erhält man, wenn man von 100 Th. eines einfachen destillirten Wassers nach Zusatz von 2 Th. Weingeist 10 Th. abzieht.

Die Darstellung sogen. destillirter Wasser aus ätherischen Oelen und Wasser ex tempore liefert keine mit den destillirten identischen Präparate und bleibt stets ein Nothbehelf, der nach Möglichkeit vermieden werden sollte. Am zweckmässigsten ist es noch, 1 gr Oel mit 30 gr Talcum venetum innig zu verreiben, dieses Gemisch alsdann mit 500—1000 gr lauwarmen Wassers zu schütteln, hierauf durch ein genässtes Filter zu filtriren.

Da die Manipulation des Destillirens heute mehr oder weniger mit dem sogen. Dampfapparate des pharm. Laboratoriums im Zusammenhange steht, so seien hier über diesen wichtigen Apparat einige Bemerkungen angeschlossen.

Dampfapparate.

Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts wurden die Destillationen und die diesen nahestehenden Arbeiten des pharmazeutischen Laboratoriums mit völlig getrennten Einrichtungen ausgeführt: die Destillationen in der Destillirblase, welche nur diesem Zwecke diente, während Decokte u. s. w. in einfachen Decoktapparaten vorgenommen wurden. Zu Anfang dieses Jahrhunderts bestrebte sich Johann Beindorf in Frankfurt a. M. († 1833), in dem sog. „Dampfapparat“ einen Universal-Apparat zu schaffen, mit dessen Hilfe sich die meisten der in Frage kommenden Laboratoriumsarbeiten ausführen lassen sollten.

Die Einrichtung dieser Beindorf'schen Apparate war in der einfachsten Form ein mehr oder weniger grosser Wasserkessel von Kupfer mit daran befestigter Zinn-,

später Messingplatte mit Oeffnungen zum Einsetzen einer Destillirblase aus Zinn und der Infundirbüchsen bez. eines Theekessels. Der Wasserkessel wurde in einen Ofen eingemauert und die Verbindung mit dem Kühlfass war mittels eines Zwischensatzes so eingerichtet, dass die Destillation je nach Belieben direkt aus dem Wasserkessel oder aus der eingesetzten Destillirblase geschehen konnte.

Diese Apparate bewährten sich im Verhältnisse der damaligen Ansprüche gut, sodass sie allgemeinen Eingang fanden und den auf Vervollkommnung der pharmazeutischen Apparate bedachten Fabrikanten zum gemeinschaftlichen Ausgangspunkt wurden.

Denn mit dem Wachsen der Ansprüche, welche die Pharmazie an die Leistungsfähigkeit der Apparate stellte, traten die Mängel des einfachen Beindorf'schen Apparates immer mehr hervor, sodass mit der Zeit eine grosse Reihe praktischer Verbesserungen erfunden worden sind. Die heut angewendeten Apparate weisen daher nicht allein äussere, sondern auch prinzipielle wesentliche Unterschiede von den früheren Beindorf'schen Apparaten auf.

Die Hauptmängel, welche sich bald bei letzteren fühlbar machten, sind: die für manche Arbeiten unzureichende Temperatur des ungespannten Wasserdampfes und die Unzulänglichkeit der Condensationsvorrichtung. In dem Maasse als der Bedarf an destillirtem Wasser grösser wurde, stellte sich heraus, dass der Dampf nicht energisch genug in die Kühlschlange eintrat und in Folge dessen die Destillation zu schwach war. Ferner war es nicht möglich, mit dem nur wenig gespannten Dampfe in der zinnernen Blase eine Kräuterschicht zu durchdringen, so dass viele Destillationen unvollkommen blieben. Deshalb lenkten intelligente Fabrikanten ihr Augenmerk darauf, Apparate für gespannte Dämpfe einzurichten, weil 1. dadurch für alle Arbeiten eine höhere Temperatur zur Verfügung steht und 2. die Dämpfe für die Destillationen oder gar zum Weiterleiten für den Gebrauch an einer anderen ausserhalb des Apparats liegenden Arbeitsstelle die gehörige Energie besitzen.

Zu diesem Zweck sind verschiedene Construktionen ausgeführt worden, die alle von dem Gedanken ausgingen, die Einsatzgefässe des Beindorf'schen Apparates dampfdicht auf der Messingplatte zu befestigen, weil dieselben andernfalls vom gespannten Dampf gehoben werden würden. Dies ergab aber so umständliche Handgriffe und verlieh den Apparaten ein so schwerfälliges Aussehen, dass sie wenig in Aufnahme gekommen sind. E. A. Lentz in Berlin verliess deshalb dies Prinzip und trennte die einzelnen Gefässe durch besondere an der Messingplatte dampfdicht befestigte Hülsen von dem Dampfraum. In diese Hülsen kann der Dampf ganz nach Belieben durch kleine Hähne eingelassen werden. Diese Apparate haben sich als verbesserte Beindorf'sche Apparate sehr gut bewährt, nur sind sie wegen der viel umständlicheren Herstellungsweise und des grösseren Metallaufwandes wesentlich theurer. Die genannte Firma hat daher in dem Bestreben, die alten Beindorf'schen Apparate in solche für gespannte Dämpfe umzuwandeln, sich im Jahre 1881 einen Verschluss patentiren lassen, mit dem alle Einsatzgefässe versehen sind, und welcher ermöglicht, im Apparat eine gewisse, für die meisten Arbeiten vollständig ausreichende Dampfspannung zu erzeugen, ohne dass die Gefässe gehoben werden und Dampf entweichen lassen. Mit dieser Einrichtung werden nun aber auch die mit Hülsen versehenen Apparate ausgerüstet, und da bei denselben auch der Vergrösserung der Condensationsfähigkeit durch Verlängerung[1]) der Kühlschlange gehörige Aufmerksamkeit geschenkt worden ist,

---

[1]) Die Vervollkommnung des Kühlapparates ist früher mit einer gewissen Nachlässigkeit behandelt worden, weil für die schwache Verdampffähigkeit des Dampfapparates meistens genügendes Kühlmaterial vorhanden war. Für die heut gebräuchlichen Apparate reicht dasselbe aber nicht aus, deshalb ist nicht allein die Kühlschlange länger gemacht, sondern auch die Kühlcylinder sind zweckmässiger eingerichtet, damit die Dämpfe auf ihrem Wege durch den Condensationsapparat fortwährend mit frischgekühlten Flächen in Berührung kommen.

Natürlich ist der Verbrauch an Kühlwasser von der gewünschten Destillationsmenge abhängig, aber es ist ein Unterschied, ob ein grosser Theil des Kühlwassers ohne Wärmeaufnahme das Kühlfass wieder verlässt oder ob dafür gesorgt ist, dass jedes Wassertheilchen wirklich nutzbar gemacht wird, weil dadurch die Kosten für das Kühlwasser verringert werden. Das Kühlwasser verlässt daher bei zweckmässigen Constructionen den Condensator mit ziemlich hoher Temperatur, woraus wiederum für den ganzen Apparat ein Nebenvortheil gezogen werden kann, wenn der Kühler mit sog. Vorrichtung zum Ueberdrücken versehen ist, d. h. um das heisse Wasser zur Speisung des Apparates zu benutzen.

so stellt ein solcher Apparat heut den auf das Vollkommenste verbesserten Beindorf'schen Dampfapparat dar, der allen Ansprüchen genügt, welche im Allgemeinen an einen guten Apparat gestellt werden.

Was man von ihm gewöhnlich verlangt, ist Folgendes:

Der Apparat soll möglichst übersichtlich auf verhältnissmässig geringen Raum beschränkt sein, denn die Platzfrage wird bei Anschaffung eines Dampfapparates zunächst aufgeworfen.

Ferner muss der Kessel, aus dem Wasser destillirt werden soll, vor Verunreinigung durch organische Stoffe möglichst geschützt sein.

Dann muss die Feuerungsanlage derartig sein, dass ein schnelles Erwärmen und leichtes Anheizen unter Benutzung gewöhnlichen Brennmaterials möglich ist. Dabei soll eine möglichst vollkommene Ausnutzung des letzteren erzielt werden, da jede Ersparniss an Brennmaterial bei täglichem Gebrauch sehr in's Gewicht fällt. Die stärkere Inanspruchnahme des Materials des Apparates durch das Feuer einerseits und durch die Dampfspannung andrerseits bedingt aber eine sehr solide Arbeit von Seiten des Fabrikanten, so dass auch in dieser Hinsicht heut grössere Ansprüche an den Apparat gestellt werden müssen als früher. Schliesslich soll auch das Aeussere desselben dem verwöhnteren Auge gerecht werden und nicht hinter dem fortgeschrittenen Geschmack zurückbleiben.

Nicht immer sind es aber diese Anforderungen allein. Ist z. B. bei Neuanlagen genügend Raum vorhanden und handelt es sich um Apotheken grösserer Städte bez. grössere Geschäfte, so ist es zweckmässiger, die einzelnen Theile des Apparates, d. i. Dampferzeuger, Destillation, Infundirapparat oder Decoktorium nicht in einen grossen Apparat zu vereinigen, sondern getrennt von einander anzuordnen.

Erstens ist schon die viereckige Form, welche durch die Messingplatte bedingt ist, nicht günstig für einen Dampferzeuger für gespannte Dämpfe, weil die ebenen Wandungen im Vergleich zu cylindrischen bedeutend geringere Widerstandsfähigkeit besitzen. Sodann ist das Ein- und Ausheben der Schalen oder der Destillirblase unbequem, weil sie gross und schwer und in Folge der Grösse des Ofens nicht mehr leicht zugänglich sind. Ist aber der Dampfentwickler getrennt von den andern Apparaten, so kann er leicht auch für höhere Spannung stark genug gebaut werden, während der Abdampfapparat und der Destillirapparat jeder für sich bequem zugänglich nebeneinander aufgestellt werden können. Ein solcher Apparat bietet den ferneren Vortheil, dass die erzeugten Dämpfe nicht unnütz dazu verwendet werden, um die grosse Messingplatte und die übrigen Metalltheile zu erwärmen (wenn z. B. nur destillirt werden soll), was immer einen Verlust an Zeit und Kohlen bedingt, der um so fühlbarer wird, je grösser überhaupt die Anlage ist. Es ist zwar aus andern Gründen praktisch, wenigstens das Decoktorium mit dem Dampfkessel wie früher verbunden zu lassen, weil die Oberfläche des letzteren auf diese Weise zweckmässig ausgenutzt wird und diese Apparate haben sich auch bis jetzt vorzüglich bewährt, aber es leuchtet aus oben Gesagtem ein, dass für grössere Apothekenlaboratorien eine solche Einrichtung die vortheilhafteste ist, bei welcher der Dampfkessel vollständig von den übrigen Apparaten getrennt und so kräftig construirt ist, dass er Dämpfe von höherer Spannung in geringer Zeit und mit wenig Kohlenaufwand erzeugen kann. Denn in diesem Falle ist im Kessel stets eine solche Temperatur aufgespeichert, dass sie durch einfache Rohrleitung jeder Zeit in den übrigen Apparaten, zum Abdampfen, zur Destillation oder zur Erwärmung eines Trockenschrankes dienstbar gemacht werden kann. Solche Einrichtungen sind daher auch bereits viele in grossen Städten mit bestem Erfolg in Gebrauch und finden immer mehr Eingang. Die im Dampfkessel vorhandene Spannung beträgt dabei in der Regel $1\frac{1}{2}$ bis 2 Atm. Ueberdruck, während bei den gewöhnlichen Dampfapparaten der Begriff: „gespannte Dämpfe“ nur so zu verstehen ist, dass die Spannung höchstens $\frac{1}{4}$ Atm. Ueberdruck beträgt. Denn für die gewöhnlichen Arbeiten, d. h. zum Abdampfen, zur Bereitung von Decocten und Infusen sowie zur Wasserdestillation reicht eine Dampfspannung von $\frac{1}{8}$ Atm. aus, nur nicht, wenn für vergrösserte Anlagen ein stärkerer Dampfverbrauch stattfindet oder der Dampf zum Kochen grösserer Mengen Flüssigkeiten verwendet werden soll. Ein nennenswerther Mehraufwand an Brennmaterial zur Erzielung der höheren Dampfspannung findet dabei nicht statt, da erstens die dazu benöthigte Wärmezufuhr nach Erreichung der Siedetemperatur überhaupt nicht gross ist, zweitens aber der Dampfentwickler ausschliesslich für seinen Zweck so construirt wird, dass eine weit grössere Ausnutzung des Brennmaterials stattfindet, als dies bei den gewöhnlichen Ofenapparaten möglich ist. Ist daher die Einrichtung für gespannte Dämpfe mit besonderem Dampfkessel in jeder Beziehung vortheilhaft, so ergiebt sich häufig ihre Wahl bei der Neubeschaffung von selbst, wenn der Dampf noch andern

Zwecken dienen soll, z. B. zur Heizung von Räumen, Erwärmung von Badewasser u. s. w., was natürlich bei den früheren Apparaten nicht möglich war.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass für die Wahl eines geeigneten Dampfapparates verschiedene Gesichtspunkte massgebend sind. Im Allgemeinen wiederholen sich aber bestimmte Bedingungen; es soll daher hier eine kurze Beschreibung der jetzt gebräuchlichsten und als gut zu empfehlenden Dampfapparate folgen.

A. Einfacher Dampfapparat für Geschäfte bis 15000 Mk. Umsatz.

Der verbesserte Beindorf'sche Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Hülsen oder auch der durch Fig. 68 dargestellte einfachere Apparat ist für solchen Zweck in den meisten Fällen ausreichend, auch sind für ganz geringe Ansprüche noch einfachere Apparate zulässig. Bei Weglassung der Hülsen muss der Apparat aber mit einer Einrichtung versehen sein, durch welche die Einsatzgefässe auf der Messingplatte gegen

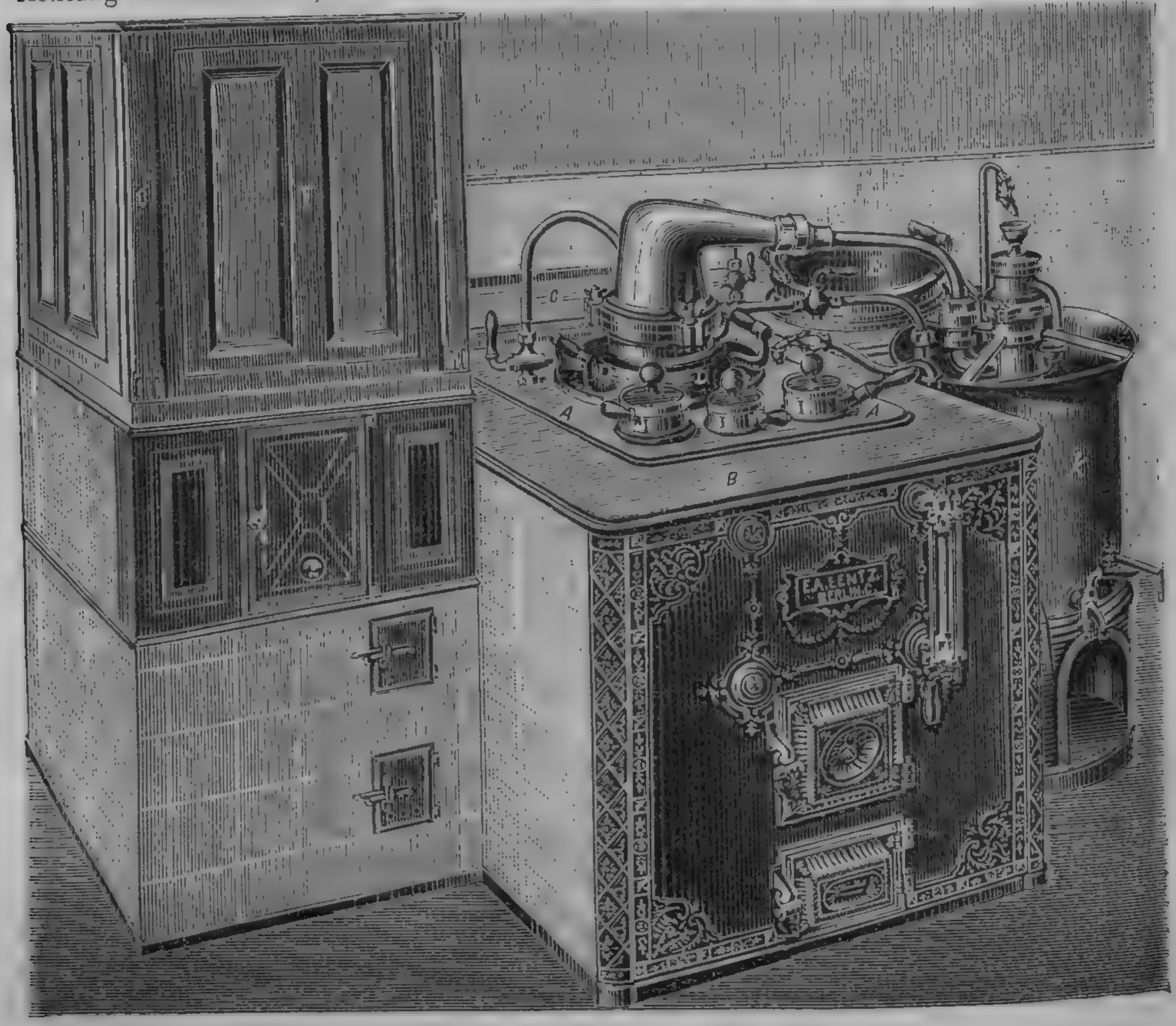


Fig. 68. A. Einfacher Dampfapparat für Geschäfte bis zu 15000 Mark Umsatz.

das lästige Klappern festgehalten werden, um die Möglichkeit zu haben, wenigstens mit einigermassen gespanntem Dampf arbeiten zu können. Der Lentz'sche Verschluss, aus den hier beigefügten Zeichnungen Fig. 69—70 klar verständlich, hat sich zu diesem Zweck vorzüglich bewährt. Er liegt innerhalb der Messingplatte, von aussen unsichtbar und gestattet das Ein- und Ausheben der Gefässe in derselben bequemen Weise wie gewöhnlich. Eine kurze Seitenbewegung bewirkt oder löst den Verschluss. In der einfachen Form besteht daher dieser verbesserte Beindorf'sche Dampfapparat aus dem kupfernen vierseitigen Wasserkessel von ca. 90 Liter Inhalt mit starker angenieteter Messingplatte *A*, welche in eine gusseiserne Rahmenplatte *B* zur Abdeckung des Ofens eingepasst ist. Vgl. Abbildung 68. Diese Ofenplatte ist mit dem hinten angeordneten Sandbad *C* 1200 mm lang und 880 mm breit. Der Ofen tritt also 1200 mm vor der Wand hervor und ist vorn mit einer verzierten gusseisernen Vorplatte versehen die dem Apparat ein hübsches Aussehen verleiht.

Die Messingplatte enthält eine grosse Oeffnung für eine Destillirblase *D* und drei Oeffnungen für Infundirbüchsen *I*.

Das Kühlfass *K* ist von Kupfer, innen verzinnt, mit zinnernen Kühlcylindern und Schlangenrohr zur besonderen Gewinnung von destillirtem Wasser.

Hinter dem Kühlfass in gleicher Höhe mit dem Apparat ist ein Abdampfapparat *E* angeordnet, der aus einem kupfernen Mantelkessel mit messingenem Schlussring besteht und in eine eiserne Tischplatte eingepasst ist. Auf der andern Seite ist der Apparat durch einen Trockenschrank F von 800 mm × 600 mm Bodenfläche vervollständigt, dessen Heizung entweder von einer besonderen Feuerung oder von der des Apparates bewirkt wird. Er besteht aus dem Digestoriumsraum, aus Eisen und Mauerwerk gebildet, und dem hölzernen Schrank mit Hürden. Das Mauerwerk des ganzen Apparates wird gewöhnlich mit Kacheln bez. Mettlacher Platten bekleidet.

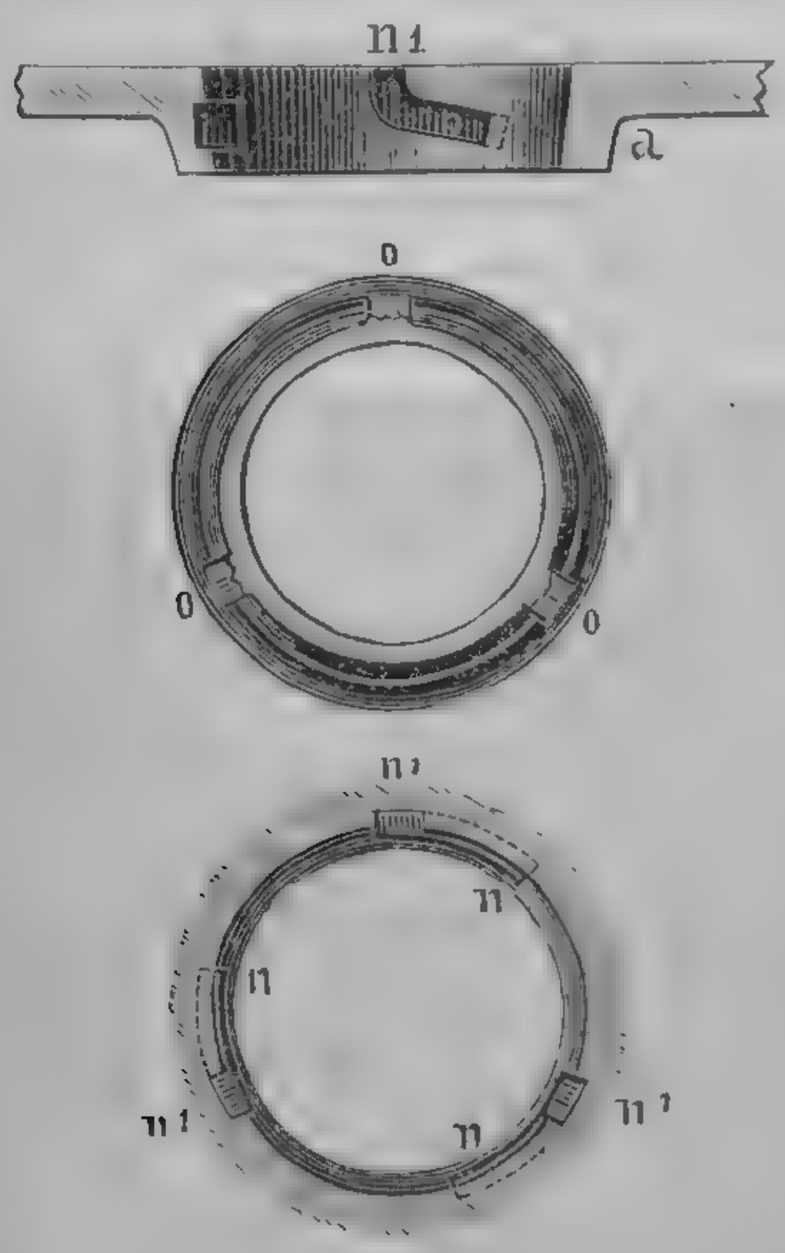


Fig. 69.

Lentz'scher Verschluss an Einsatzgefässen für Dampfapparate.

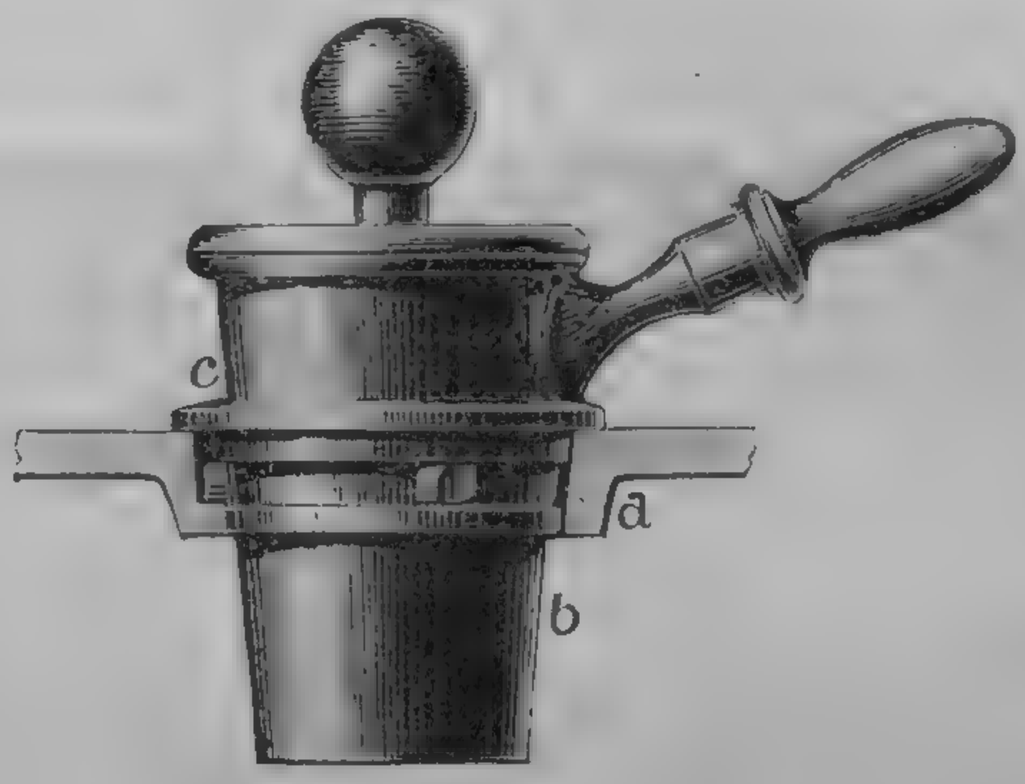


Fig. 70.

Als Zubehör werden zu diesem Apparat mitgeliefert:

1 Destillirblase von Zinn von 20 Liter Inhalt,
3 Infundirbüchsen, 750 — 400 — 400 Gramm,
2 Einsatzkessel von Zinn, 8 und 2 Liter Inhalt,
2 „ „ Kupfer, 8 und 2 Liter Inhalt,
2 Porzellanschalen,
1 Porzellanbüchse,
3 Messingdeckel und 1 Satz messingene Einlegeringe.

Sämmtliche Einsatzgefässe von Metall sind mit dem Lentz'schen Verschluss versehen, sodass die Erzielung einer gewissen Dampfspannung möglich ist.

Der Preis dieses Dampfapparates mit Ausschluss des Trockenschrankes und des Mauerwerks ist ca. Mk. 720. Der Trockenschrank kostet ca. Mk. 130.

Der Kohlenverbrauch hängt sehr vom Material und von der Aufmerksamkeit des Arbeiters ab. Im Allgemeinen kann man 15 bis 25 kg guter Kohle pro Tag rechnen. Die Leistungsfähigkeit, d. h. die Menge des zu erzeugenden destillirten Wassers ist ebenso verschieden. Sie beträgt im Maximum etwa 50 Liter täglich. Hierbei ist immer zu berücksichtigen, das eine grosse Menge des verdampften Wassers gar nicht aus dem Apparat herauskommt, sondern an den grossen Metallwänden immer wieder condensirt wird[1]). Mit diesem Apparat lassen sich folgende Arbeiten vornehmen:

---

[1]) Da in Städten mit Wasserleitung der Wasserverbrauch möglichst gering sein soll, so hängt die Menge des Destillats auch hiervon ab.

Abdampfung, Bereitung von Decocten und Infusen, Darstellung von destillirtem Wasser und Pflanzenwässern. Auch Bittermandelwasser lässt sich damit herstellen, weil durch den Patentverschluss die Möglichkeit gegeben ist, eine genügende Dampfspannung zu erzeugen, um die Flüssigkeitssäule in der Einsatzblase zu überwinden. Für Sirupe und Pflaster reicht die Dampfspannung nicht aus.

B. Dampfapparat mit besonderem Dampfentwickler für Geschäfte von 15000—30000 Mk. Umsatz. Hierfür sollten nur Apparate für gespannte Dämpfe gewählt werden, welche durch Vorhandensein eines besonderen Dampferzeugers die Garantie bieten, dass man jederzeit wirklich gespannten Dampf zur Verfügung hat. Will man aus Mangel an Raum, oder um einen billigeren Apparat zu haben, den Dampfkessel mit dem Decoktorium verbinden, so ist der auf dieser Seite dargestellte Apparat B als gut zu empfehlen.

Derselbe besteht aus dem selbstständigen, stark gebauten cylindrischen Dampfkessel von ca. 100 Liter Inhalt, der mit einer messingenen Decoktoriumsplatte *A* dicht verschraubt ist. Diese enthält vier Oeffnungen für Infundirbüchsen und Theekessel. Sie ist mit Hülsen und den dazu gehörigen kleinen Dampfventilen versehen, welche die Gefässe vom Dampfraum trennen, und mit Sicherheitsventil und Manometer ausgerüstet. Die Messingplatte ist wie bei den viereckigen Apparaten wieder in eine gusseiserne Ofenplatte eingepasst, an welche sich ein oder zwei Abdampfapparate *C* von 370 mm

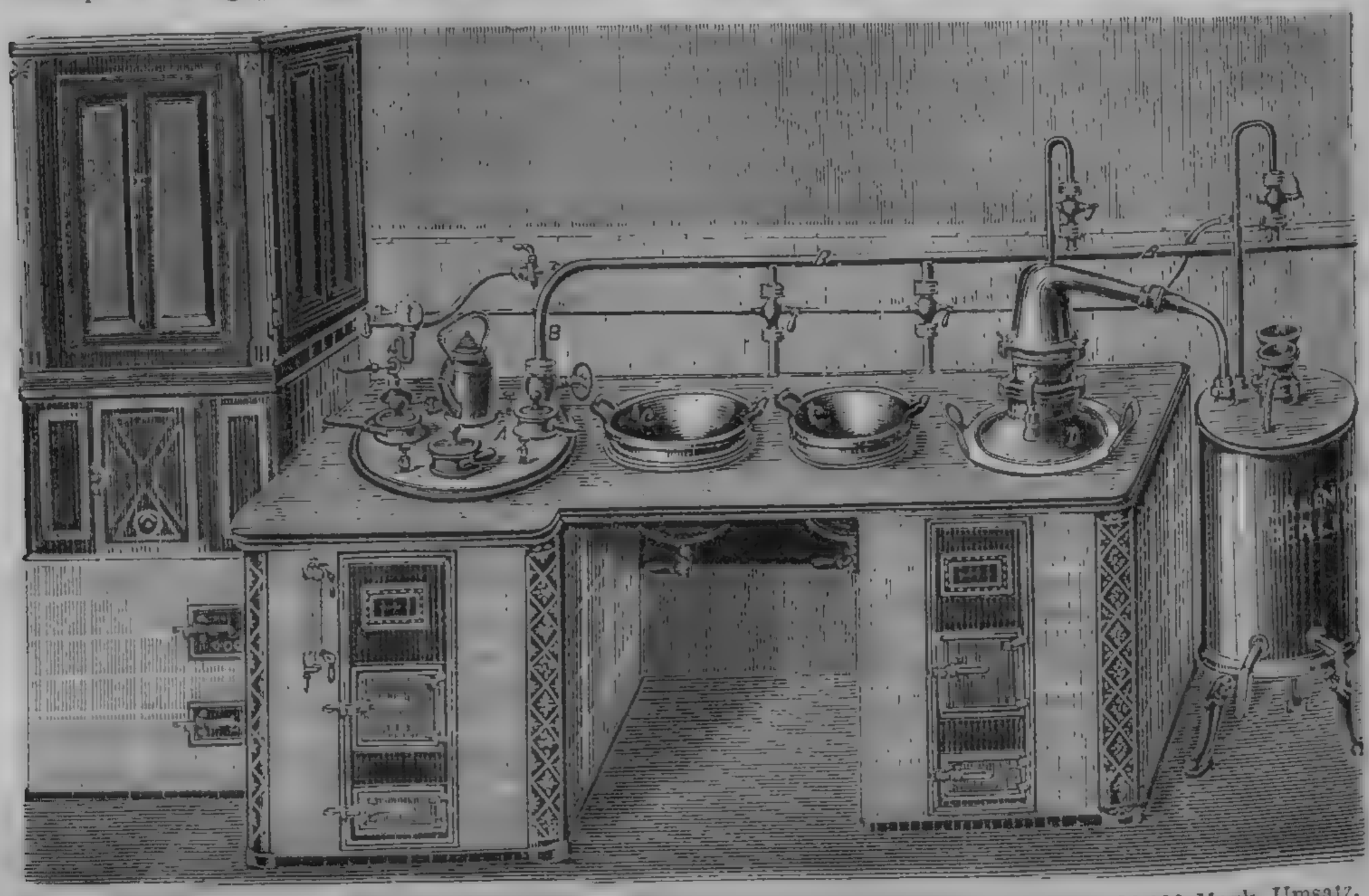


Fig. 71. B. Dampfapparat mit besonderem Dampfentwickler für Geschäfte von 15000—30000 Mark Umsatz.

Durchmesser und die kupferne Destillirblase *D*, gleichfalls in eiserner Ofenplatte, schliessen. Das danebenstehende Kühlfass ist von Kupfer mit zinnernen Kühlcylindern und langer zinnerner Schlange für besondere Wassergewinnung. Neben dem Dampfkessel ist ein Trockenschrank *F*, der sowohl mit der Apparatfeuerung verbunden ist, als auch eigene Feuerung hat. Ausserdem wird der Holzschrank durch eine Dampfschlange, die in seinem unteren Theile liegt, geheizt. Vom Dampfkessel führt ein Dampfrohr *B* an der Wand entlang, mit den nöthigen Stutzen, Ventilen oder Hähnen und Verbindungsröhren nach den Abdampfapparaten *C*, der Blase *D*, dem Kühlfass und dem Trockenschrank. Aus letzterem fliesst das condensirte Wasser nach der Kühlschlange.

Die Oefen für den Dampfkessel und die Blase sind mit Kacheln (bez. Mettlacher Fliesen) belegt und mit gusseisernen Vorplatten und verzierten Eckleisten versehen [1].

---

[1]) Die Blase kann auch anstatt des gemauerten Ofens einen eisernen erhalten, der noch etwas weniger Raum beansprucht.

Als Zubehör zu diesem Apparat wird in der Regel mitgeliefert:

3 Infundirbüchsen von Zinn, 1000 — 500 — 400 Gramm Inhalt,
1 zinnerne Einsatzblase, in den Hals der kupfernen Destillirblase passend,
2 Zinnkessel, à 14 und 5 Liter Inhalt,
2 Porzellanschalen,
1 Porzellanbüchse,
1 kupferner Theekessel, dessen Hülse zum Abschrauben eingerichtet ist,
1 Satz messingener Einlegeringe und 3 Deckel.

Der Apparat hat eine Gesammtlänge (ohne den Trockenschrank) von 3 Meter bei 2 Abdampfkesseln, von 2,6 Meter bei 1 Abdampfkessel.

Der Preis ist ohne Trockenschrank Mk. 1200 bez. Mk. 1100.

Der Kohlenverbrauch ist im Allgemeinen nicht viel grösser, als bei den verbesserten Beindorf'schen Apparaten, die Leistungsfähigkeit aber in jeder Beziehung grösser. Es können 80 bis 100 Liter im Maximum destillirt werden. Mit diesem Apparat lassen sich mit Sicherheit alle pharmazeutischen Arbeiten, vielleicht mit Ausnahme von Sirup- und Pflaster-Kochen, vornehmen. Bittermandelwasser kann man sehr gut destilliren. Zum Kochen von Sirupen und Pflastern reicht in der Regel die Dampfspannung, auch die Dampfmenge nicht aus.

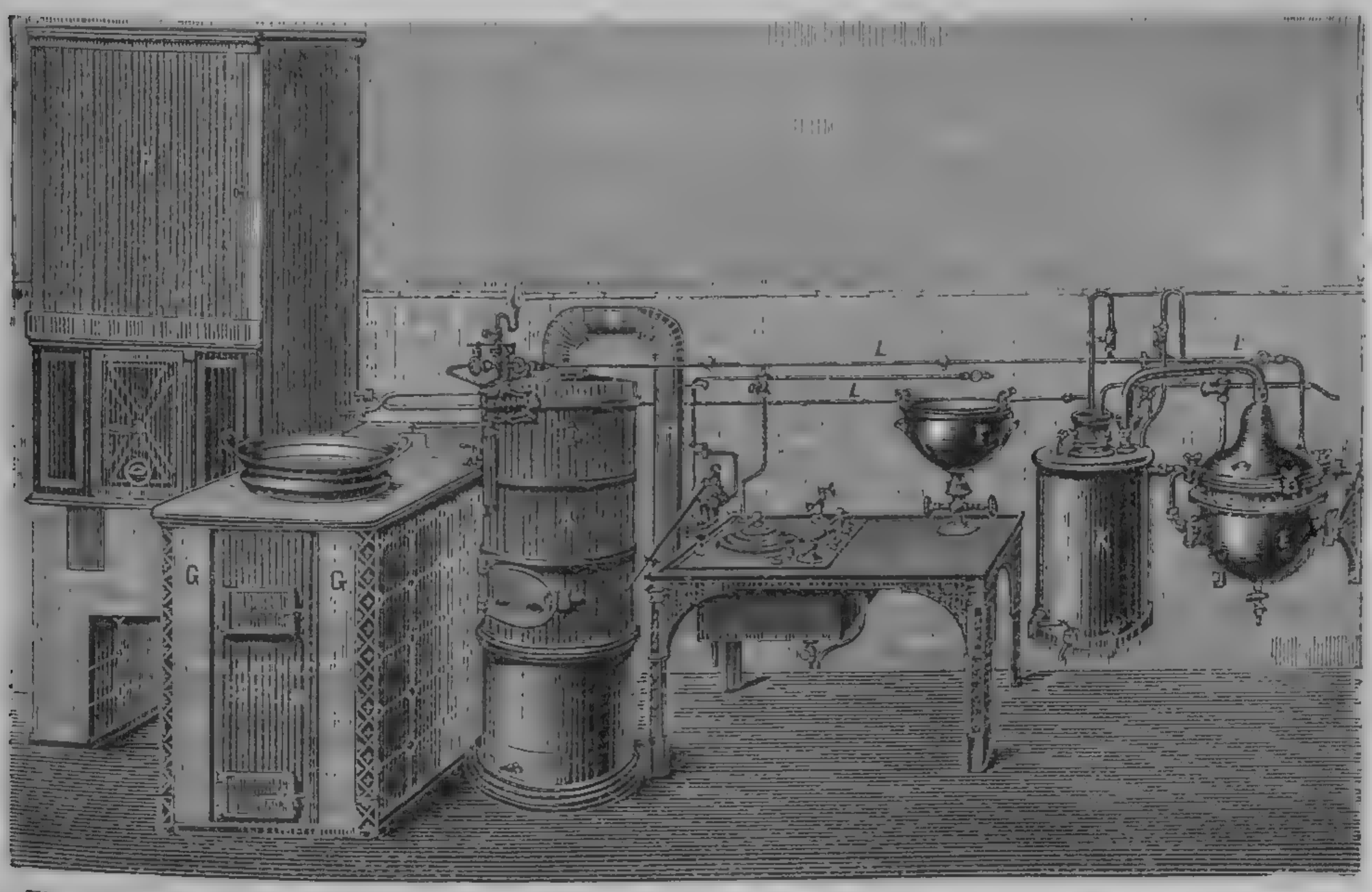


Fig. 72 C. Dampfapparat mit besonderem Dampferzeuger mit $1^1/_2$–2 Atmosphären Dampfspannung für Geschäfte mit 30000 Mark Umsatz und darüber.

C. Dampfapparat mit besonderem Dampferzeuger mit $1^1/_2$—2 Atm. Dampfspannung für Geschäfte mit 30000 Mk. Umsatz und darüber. Da es sich hier nur um grossstädtische Einrichtungen handelt, wo Druckwasserleitung vorausgesetzt werden darf, so ist ein ausgedehnterer Apparat mit freistehendem Dampfkessel, mit höherer Spannung, Dampfdestillirapparat, Kochkessel und womöglich einer Einrichtung, um im Vacuum destilliren zu können, am geeignetsten, weil alle vorkommenden Arbeiten sich damit am schnellsten und saubersten ausführen lassen, denn bei einer Dampfspannung im Kessel von $1^1/_2$—2 Atm. ist die Temperatur (115—120°) auch in den ziemlich entfernt davon stehenden Apparaten für die betr. Arbeiten noch genügend hoch. In neuerer Zeit hat sich daher eine Construktion des Apparates beliebt gemacht, sowohl ihrer praktischen Anordnung, als auch ihres gefälligen Aussehens wegen, wie sie vorstehend (Fig. 72) dargestellt ist.

Der kupferne, freistehende Dampfkessel *A* von ca. 200 Liter Inhalt ist mit vollständiger Armatur den gesetzlichen Bestimmungen gemäss ausgerüstet, hat Innenfeuerung und steht auf eisernem Unterofen. Gegen Wärmeausstrahlung ist er mit Leroy'scher

Wärmeschutzmasse und mit Wellblech bekleidet[1]). Im Innern befindet sich zur Erzielung einer lebhaften Verdampfung eine Feuerbüchse mit Siederöhren. Die Feuergase werden durch ein Ofenrohr *R* entweder in den Schornstein oder unter einen Trockenschrank geführt. Der Dampfkessel beansprucht also keinen grösseren Raum als etwa ein runder eiserner Ofen, dem auch die Feuerung hinsichtlich Kohlenverbrauch entspricht. Die Dampfspannung wird auf 2 Atm. concessionirt, sodass auch Pflaster, Fruchtsäfte u. s. w. gekocht werden können. Deshalb ist ein Dampfkochkessel *E* vorgesehen, welcher so eingerichtet ist, dass er durch Aufsetzen eines Helmes in eine Destillirblase umgewandelt werden kann. Dieser Kochkessel ist mit Zinn plattirt und ruht drehbar in Consolelagern. Ebenso steht das zum Destillirapparat gehörige Kühlfass *K* auf einer Wandconsole, sodass unter den Apparaten freier Raum verbleibt. Dies ist in Bezug auf Sauberkeit des Fussbodens von grossem Werth. Der Kochkessel ist mittels Stopfbüchse mit der Dampfleitung *L* verbunden, sodass diese beim Drehen ununterbrochen bleibt, was beim Ausgiessen wichtig ist.

Ausserdem gehört zu dieser Einrichtung ein Tischapparat, bestehend aus dem gusseisernen Tisch 1300 mm lang, 700 mm breit und 800 mm hoch, in welchen ein Dampf-Infundir- und Abdampf-Apparat mit seiner Messingplatte eingepasst ist, die 1 grössere und 3 kleinere Oeffnungen enthält. Auf der Tischplatte befindet sich noch ein kleiner Kochkessel *F* auf einem Ventilfuss mittels Bayonnetverschlusses befestigt.

Dazu passt auch ein Abdampftrichter, der in Verbindung mit einer Porzellanschale, einer Glasglocke und einer Wasserstrahlluftpumpe auch als Vacuumapparat gebraucht werden kann.

Der Preis einer solchen Einrichtung ist ca. Mk. 1800. Natürlich lässt dieselbe sich nach Belieben durch Hinzufügung einer freien Feuerung *G* und eines Trockenschrankes *H* erweitern, wie die Abbildung zeigt. Mit einem solchen Apparat lassen sich alle pharmazeutischen Arbeiten bequem und schnell ausführen. Besonders lassen sich auch Sirupe und Pflaster in dem Dampf-Kochkessel kochen, weil eine genügende Dampfspannung und Dampfmenge von dem Dampfkessel erzeugt wird.

D. Eine grössere Einrichtung dieser Art, wie sie häufig in Berliner Apotheken und anderen grossen Städten ausgeführt wurde, ist in Fig. 73 abgebildet und kostet ungefähr Mk. 2100, wobei natürlich wieder zu berücksichtigen ist, dass örtliche Verhältnisse und besondere Wünsche mannigfache Abweichungen in Form und Grösse der betr. Apparate von den durch die Abbildungen dargestellten herbeiführen können.

In neuerer Zeit sind ausserdem so zahlreiche kleine Hülfsapparate für das pharmazeutische Laboratorium mit Erfolg in Anwendung, wohin namentlich die von der Wasserleitung betriebenen Rührwerke gehören, dass die beschriebenen Apparate für den Apotheker nur zum Anhalt dienen können und dass bei der Wahl eines Dampfapparates stets zu empfehlen ist, sich mit dem Fabrikanten direkt in Verbindung zu setzen, da durch seinen Rath und seine Erfahrung viele unnütze Kosten vermieden werden können.

Trockenschrank. Um hier einige Worte über die Einrichtung der Trockenschränke zu sagen, so ist dabei zwischen Trockenschränken mit direkter Feuerung und solchen mit Dampfheizung zu unterscheiden. Früher wurde nur die über der gusseisernen Platte erhitzte Luft zum Trocknen benutzt. Durch die Dampfheizung ist aber nicht allein die Temperatur gleichmässiger zu erhalten, sondern die erwärmte Luft bleibt auch frei von verbrannten Staubtheilchen, was früher bei der glühend werdenden Unterplatte nicht zu vermeiden war. Da es aber jedenfalls praktisch ist, die vorhandene Wärme der vom Apparat kommenden Feuergase im Trockenschrank noch auszunutzen, so ist diese jetzt allgemein eingeführte Einrichtung des Trockenschrankes als gut zu empfehlen, zumal in Folge der besseren Ausnutzung des Feuers im Apparat die Feuergase nicht mehr so hohe Temperatur haben. Diese werden also unter die gusseiserne sog. Digestoriumplatte geleitet, auf welche ein Luftraum von ca. 520 mm Höhe von Stein und Eisen sich aufbaut, der oben wieder mit einer eisernen, aber durchbrochenen Platte abgedeckt ist. Hierauf steht der unten offene Holzschrank, dessen 7 Hürden (oder 14, wenn doppelthürig) so angeordnet sind, dass der erwärmte Luftstrom in Windungen hindurchstreicht. Gleichzeitig liegt aber eine Dampfschlange unter dem Schrank, so dass man es ganz in der Hand hat, mit Dampf oder mit Feuer allein oder durch beide zugleich die Luft zu erwärmen. Die aus der Schlange nach dem Kühlfass zurückgeleiteten Dämpfe können als destillirtes Wasser verdichtet werden.

---

[1]) Der früher diesen Kesseln gemachte Vorwurf, dass sie im Sommer eine unerträgliche Hitze verbreiten, ist durch die Einkleidung in Leroy'sche (Wärme nicht leitende) Masse längst überwunden.

Ventile. Mit Bezug auf die Dampfabschluss-Organe der neueren Dampf-Apparate sei noch kurz erwähnt, dass die Construktion der früher allein üblichen Hähne immer mehr den Ventilen Platz gemacht hat. Dies hat seinen Grund in der höheren Dampfspannung, gegen welche die Hähne nicht so leicht dicht zu erhalten sind als die Ventile. Letztere haben verhältnissmässig kleine Dichtflächen, die der Abnutzung wenig ausgesetzt sind, während bei den Hähnen das Umgekehrte der Fall ist. Ausserdem ist aber ein Ventil für die Dampfzuleitung deshalb praktischer, weil es sich durch seine Schraubenspindel viel feiner einstellen lässt, als ein Hahn. Letzterer ist daher zum Ablassen von Wasser und da anzuwenden, wo es sich entweder um Oeffnen oder Schliessen handelt, während für einen nach Bedarf einzustellenden Durchfluss ein Ventil mit Schraubenspindel mehr zu empfehlen ist.

Es bleibt noch übrig, einiges über die Instandhaltung des Dampfapparates zu sagen.

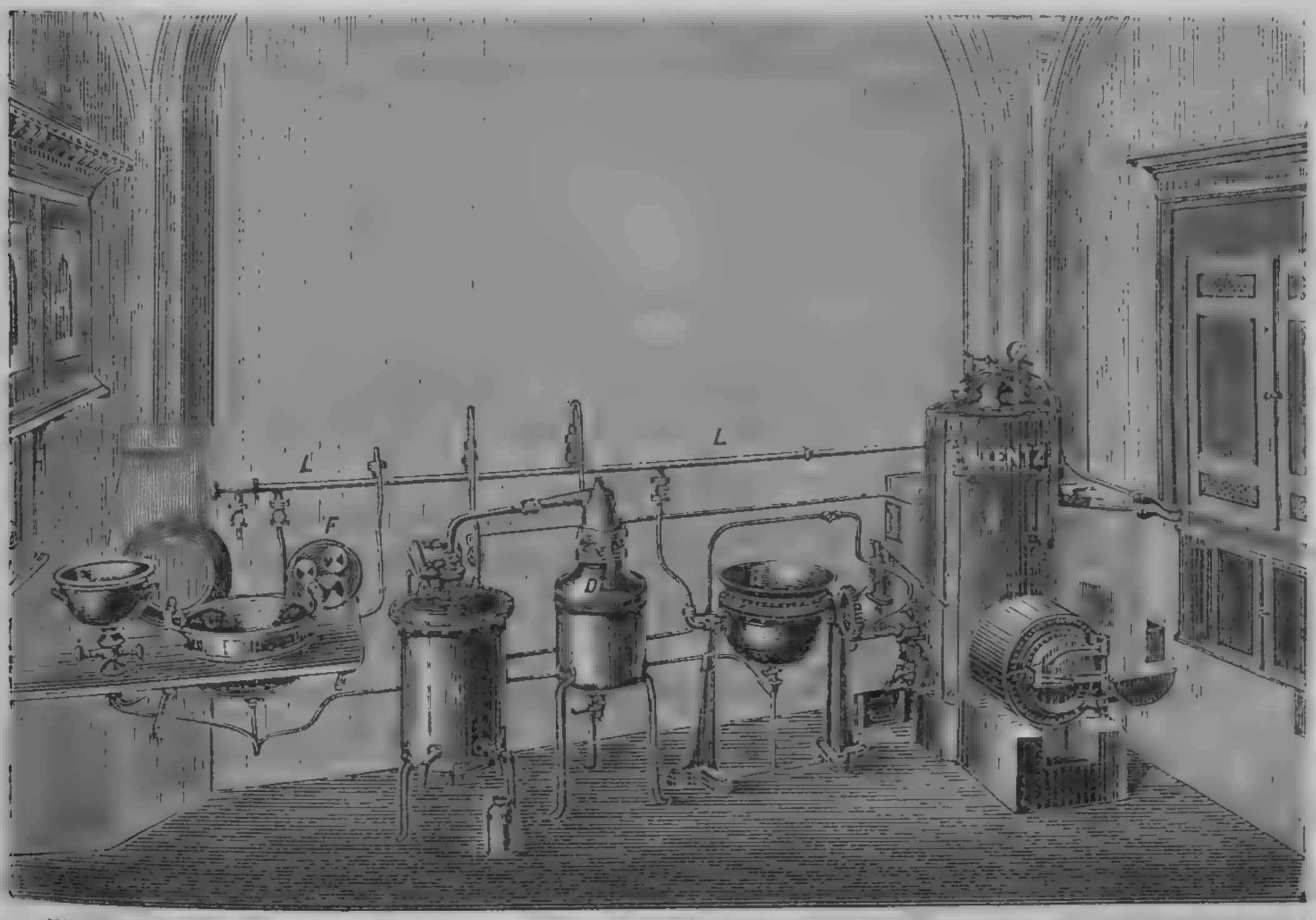


Fig. 73 D. Dampfapparat mit besonderem Dampferzeuger mit $1^1/_2$—2 Atmosphären Dampfspannung. Für grössere Geschäfte.

Was zunächst die verbesserten Beindorf'schen Apparate betrifft, so verdient ihre Einmauerung bei der Aufstellung besondere Aufmerksamkeit:

a) hinsichtlich der ortspolizeilichen Vorschriften gegen Feuersgefahr,
b) mit Rücksicht auf rationelle Ausnutzung des Feuermaterials und auf Schutz der Kesselflächen bez. der Löthstellen gegen Verbrennen.

Zu a ist hervorzuheben, dass Apparatöfen, welche auf einem nicht durchweg feuerfesten Boden stehen, von ihm durch eine mindestens 5 cm starke Massivschicht und oberhalb derselben durch einen mindestens 5 cm hohen, der Luft Durchzug gestattenden Hohlraum zu trennen sind.

Der Rost ist aus einzelnen Stäben zusammenzusetzen, um schadhaft gewordene Stäbe leicht auswechseln zu können.

Die Feuerkanäle, welche um den Kessel herumlaufen und dann in den Schornstein münden, müssen so angelegt sein, dass oberhalb derselben bez. unterhalb der eisernen Deckplatte noch 2 Steinschichten gemauert werden, damit die Heizgase den Kessel an keiner höheren Stelle berühren können. Der jedesmaligen Situation entsprechend sind Reinigungsöffnungen zur Entfernung der Flugasche anzubringen.

Zur möglichst rauchlosen Verbrennung ist ein lebhafter Zug erforderlich. Daher dürfen die Feuerkanäle nicht zu eng bemessen, und müssen scharfe Biegungen beim Mauern vermieden werden.

Das Anfeuern des Ofens nach seiner Aufmauerung muss vorsichtig geschehen, damit das Mauerwerk gut austrocknet. Die Wasserstandsröhren sind beim Einmauern sorgfältig in das Mauerwerk einzubetten, damit sie nicht vom Feuer getroffen werden. Besonders das obere Rohr ist, weil es mit Dampf angefüllt ist, in dieser Hinsicht gefährdet. Beim Gebrauch des Dampfapparates muss das Wasser am Wasserstandsglase beobachtet werden. Auf keinen Fall darf der Wasserspiegel soweit sinken, dass er sich der Beobachtung entzieht, weil dann eine Gefahr für das Zerstören der Kesselwände vorhanden ist[1]). Von dem richtigen Wirken des Wasserstandszeigers muss sich der Arbeiter durch Oeffnen und Schliessen der Hähne überzeugen.

Ebenso muss dies von Zeit zu Zeit mit dem auf jedem Apparat befindlichen Sicherheitsventil durch Anheben geschehen. Geputzt darf das Sicherheitsventil mit Putzpulver oder dergl. nicht werden. Man reibt es am besten nur mit Oel ab.

Zum Putzen der Messingplatte benutze man keine Säuren, welche das Metall angreifen. Am zweckmässigsten ist für die Kupfer- und Messingtheile, sie mit Stearinöl und Wienerkalk und mit wollenen Lappen zu putzen. Die Zinnschalen u. s. w. sind mit Schlämmkreide und Spiritus zu putzen. Die Schalen reinigt man nach längerem Gebrauch am besten durch Scheuern mit ganz feinem Bimsteinpulver und einer warmen Sodalösung. Das Zinn behält dadurch eine reine, weisse Oberfläche.

Die gestrichenen Eisenplatten müssen etwa wöchentlich einmal mit Oelfirniss abgerieben werden, wodurch sie lange Zeit ein frisches Aussehen behalten. Dasselbe empfiehlt sich auch für die Messingplatte gleich nach dem Putzen. Dies einfache Verfahren schützt die Platten gegen das Angreifen durch die Dämpfe und übergespritzten Flüssigkeiten.

Von Zeit zu Zeit muss der Kessel gereinigt werden. Die Reinigung erstreckt sich hauptsächlich auf die Entfernung des Kesselsteines, der sich auf den Wandungen ablagert und festhaftet, sodass er abgeklopft werden muss. Bei den geschlossenen Apparaten lässt sich zu diesem Zweck die Hülse, in welche der Theekessel eingesetzt wird, herausschrauben, sodass man in's Innere gelangen kann.

Von Firmen, welche Dampfapparate als Spezialität fabriciren, seien nachstehende aufgeführt: W. Bitter-Bielefeld; G. Christ-Berlin; G. Esser-München; Goetz & Nestmann-Leipzig; Grasseck & Straeter-Frankfurt a./M.; E. A. Lentz-Berlin; Gg. Ib. Mürrle-Pforzheim.

---

[1]) Das Nachfüllen oder Speisen des Kessels geschieht bei den offenen Beindorf'schen Apparaten, welche also nicht für gespannte Dämpfe eingerichtet sind, durch einfaches Ueberfliessen des warmen Wassers vom Kühlfass her, nachdem der hierzu vorgesehene Krahn herumgedreht ist. Bei den geschlossenen Apparaten wird die Wassereinführungsschraube mit der in den meisten Fällen vorauszusetzenden Wasserleitung verbunden, sodass die Speisung durch geringes Oeffnen eines Niederschraubhahnes erfolgt. Wo Druckwasserleitung nicht bereits vorhanden ist, lässt sich immerhin die Speisung leicht von einem höher gelegenen Wasserbehälter aus bewirken, in welchen das Wasser dann auf mechanische Weise gehoben werden muss.

Für die offenen Beindorf'schen Apparate ergiebt sich daraus der Vortheil, dass man ohne Weiteres mit vorgewärmtem Wasser speisen kann, was zur Erhaltung der Temperatur von Nutzen ist und auch von Einfluss auf die Reinheit des Destillats. Aber auch bei den geschlossenen Apparaten, sei es dass sie das Speisewasser aus der Druckwasserleitung oder von einem höher gelegenen Reservoir aus erhalten, lässt sich die Einrichtung treffen, dass man das überschüssige Kühlwasser, das man sonst in ein Becken fliessen lassen kann, durch Umstellung eines sog. Zweiweghahnes in den Kessel leitet. Hierzu gehört aber, dass das Kühlfass fest verschlossen ist, um gegen den Wasserdruck dicht zu halten, welcher immerhin ziemlich gross ist, da die Dampfspannung sich bis zu $^1/_4$ Atm. steigern kann, d. i. 250 kg bei 360 mm Kühlfassdurchmesser. Beim Nachfüllen ist es besser, dies allmählich zu thun, weil durch Zuführung grosser Wassermengen, auch wenn sie vorgewärmt sind, immer die Temperatur heruntergeht und die Destillation für einige Zeit aufhört.

Aqua Amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser; Aqua Amygdalarum amararum concentrata (loco Aquae Lauro-Cerasi); Eau d'amandes amères (au lieu de l'eau de lauriercerise); Bitter almond water (in lieu of Laurel water; Cherry-laurel water).

12 Th. grob gepulverte bittere Mandeln werden vermittels der Presse ohne Erwärmung soweit als möglich von dem fetten Oele befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Dieses werde mit 20 Th. gewöhnlichem Wasser gut gemischt, in eine geräumige Destillirblase gebracht, welche so eingerichtet ist, dass Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Hierauf werden vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 Th. in eine Vorlage abdestillirt, welche 3 Th. Weingeist enthält. Das Destillat werde auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und mit soviel einer Mischung aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser verdünnt, dass in 1000 Th. 1 Theil Cyanwasserstoff enthalten ist.

Spez. Gewicht 0,953 bis 0,957.

Bittermandelwasser sei klar oder fast klar. Es röthe blaues Lackmuspapier nicht. Sein eigenartiger starker Geruch muss auch nach Wegnahme der Blausäure vermittels Silbernitratlösung verbleiben. — 5 ccm Bittermandelwasser dürfen abgedampft einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. 10 ccm Bittermandelwasser, mit 90 ccm Wasser verdünnt, versetze man mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid und füge unter fortwährendem Umrühren solange Zehntel-Normal-Silbernitratlösung hinzu, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu mindestens 1,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung erforderlich sein.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Für *Aqua Lauro-Cerasi* darf Bittermandelwasser abgegeben werden.

Grösste Einzelgabe 2,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

Theoretische Einleitung. Das seit Anfang dieses Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführte Bittermandelwasser war ein sehr wechselndes Präparat, da es, selbst bei Anwendung scheinbar gleicher Bereitungsweise bald trübe, bald klar ausfiel und mit einem sehr wechselnden Gehalte an Cyanwasserstoff (Blausäure) und ätherischem Bittermandelöl (Benzaldehyd) erhalten wurde. Die über dieses Präparat vorhandene Litteratur ist zu umfangreich, als dass sie an dieser Stelle auch nur im Auszuge wiedergegeben werden könnte[1]). Zum Verständniss des Folgenden müssen jedoch nachstehende Bemerkungen vorausgeschickt werden:

Die bitteren Mandeln enthalten etwa 3 Proc. Amygdalin. Das letztere ist ein Glykosid und zerfällt in wässeriger Lösung beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Cyanwasserstoff, Benzaldehyd und Zucker:

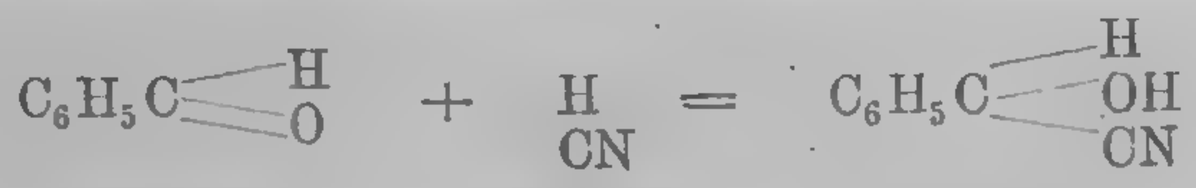
$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + 2\underset{\text{Zucker.}}{[C_6H_{12}O_6]}$$

[1]) Vergl. hierüber: Feldhaus, Archiv. Pharm. 1863 u. Linde, Pharm. Centralh. 1887.

In der nämlichen Weise wie verdünnte Mineralsäuren (in der Wärme) wirken gewisse Fermente auf das Amygdalin schon in der Kälte. Zu diesen Fermenten gehört das in den Mandeln (süssen sowohl wie bitteren) enthaltene Emulsin. Beide Substanzen, Amygdalin und Emulsin, sind in den bitteren Mandeln neben einander vorhanden und bleiben in diesen, ohne aufeinander einzuwirken. Sobald aber zu den bitteren Mandeln (oder zu einem Gemisch von Amygdalin und Emulsin) Wasser hinzutritt, so spaltet das Emulsin das Amygdalin in der vorhin angegebenen Weise. Am energischsten wirkt das Emulsin bei 10—25°.

Amygdalin und Emulsin sind in Wasser löslich. Eine wässerige Lösung des Amygdalins kann erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Ganz anders das Emulsin. Auch dieses ist in Wasser löslich, aber es ist ein Eiweissstoff; wird die wässerige Lösung des Emulsins über 60° C. hinaus erhitzt, so gerinnt das Emulsin und damit ist seine Eigenschaft, das Amygdalin zu zerlegen, aufgehoben.

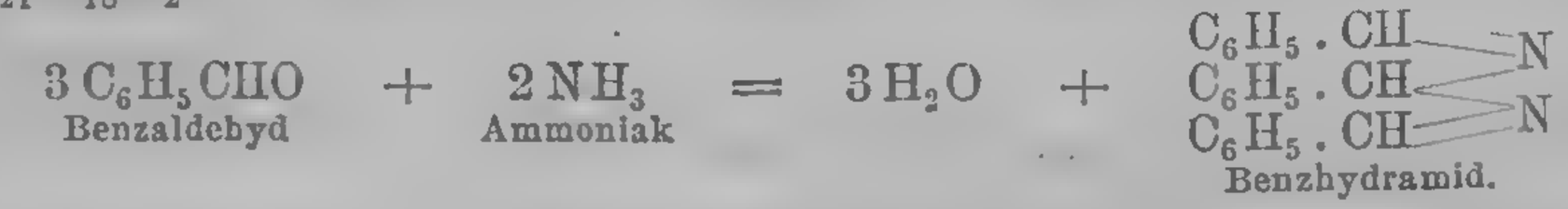
Durch die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin werden im Sinne obiger Gleichung allerdings (neben Zucker) Benzaldehyd und Cyanwasserstoff als Spaltungsprodukte gebildet, aber nur ein Theil dieser beiden Substanzen tritt in der That als freies Benzaldehyd und als freie Cyanwasserstoffsäure auf; zum Theil bleiben beide mit einander verbunden und treten als Benzaldehydcyanhydrat (oder -hydrin) auf, welches man auch durch direkte Addition von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff darstellen kann (Feldhaus, Linde).



Benzaldehyd — Cyanwasserstoff — Benzaldehydcyanhydrat.

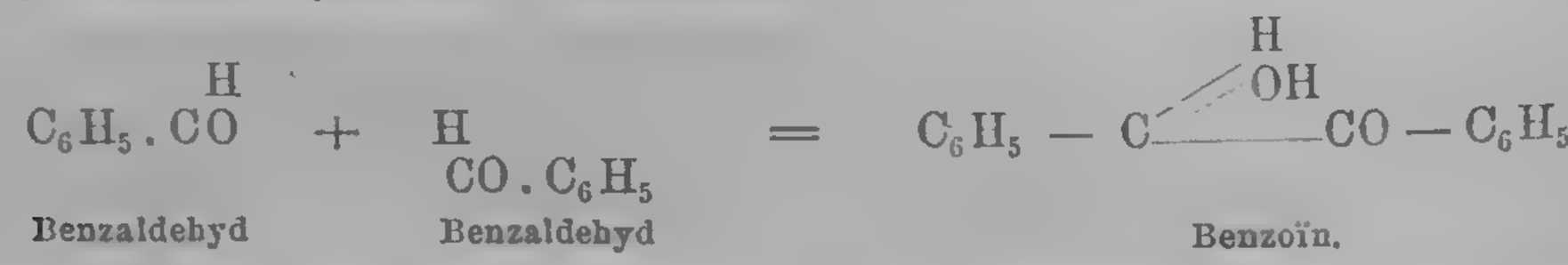
Benzaldehyd sowohl wie Cyanwasserstoff können weiterhin eine Anzahl von Umwandlungen erfahren. Aus Cyanwasserstoff z. B. entsteht Ammoniak, welches sich mit dem noch vorhandenen Cyanwasserstoff zu Cyanammonium, $CN.NH_4$, vereinigt.

Auf das Benzaldehyd wirkt Ammoniak ein unter Bildung von Benzhydramid, $C_{21}H_{18}N_2$:



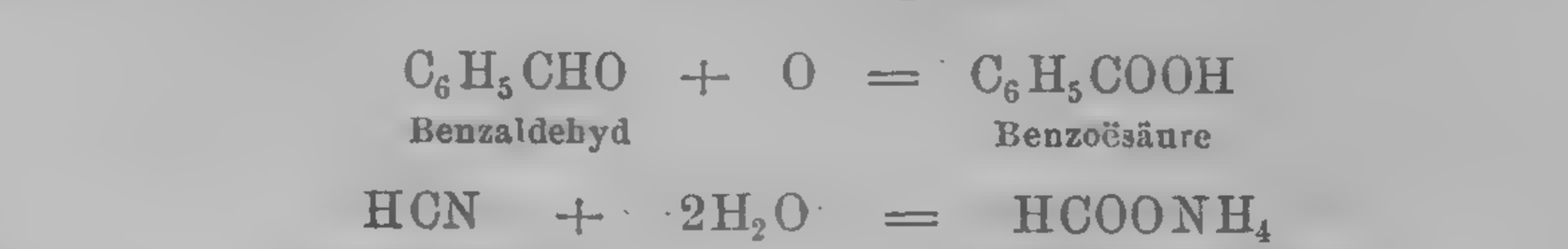
Benzaldehyd — Ammoniak — Benzhydramid.

Ferner kann sich ein Theil des Benzaldehydes zu Benzoïn (Bittermandelölkampher) polymerisiren, welches sich im Bittermandelwasser sehr häufig in Gestalt gelblicher Kryställchen ausscheidet:



Benzaldehyd — Benzaldehyd — Benzoïn.

Endlich kann auch das Benzaldehyd der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft unterliegen und in Benzoësäure übergehen, und der Cyanwasserstoff kann in ameisensaures Ammonium umgewandelt werden:



Benzaldehyd — Benzoësäure

Cyanwasserstoff — ameisensaures Ammon.

Darstellung. Da die bitteren Mandeln 35—50 Proc. fettes Oel enthalten und dieses fette Oel bei der Destillation mit Wasser einerseits den einem ätherischen Oele sehr ähnlichen Benzaldehyd auflösen und beharrlich zurückhalten, andererseits es auch die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin sehr behindern würde, so ist es

wichtig, die bitteren Mandeln soviel als möglich von diesem fetten Oele, jedoch ohne Anwendung einer über 30° C. hinausgehenden Wärme (um das Emulsin nicht zu koaguliren) zu befreien. Die von den Bruchmandeln befreiten und einige Tage hindurch bei einer Wärme von 20—25° C. getrockneten bitteren Mandeln bieten den Vortheil, dass sie sich weit leichter und feiner pulvern lassen und sie auch eine grössere Menge Oel ausgeben. Wenn das Mandelpulver und die metallenen Pressplatten nicht über 30° C. erwärmt werden, so ist auch jede chemische Veränderung der Bestandtheile (des Emulsins) der bitteren Mandeln ausgeschlossen. Bei einem Auspressen nicht getrockneter Mandeln bei kalter Jahreszeit ist ein Erwärmen auf 25—30°, um die mittlere Temperatur zu erlangen, keineswegs als eine Uebertretung des von dem Arzneibuche aufgestellten Verbotes zu erachten, nur überschreite man dieses Wärmemaass nicht. Da die Bruchmandelkerne ranziges Oel enthalten, so sind diese vor dem Auspressen sorgsam zu beseitigen, andernfalls gehen beim Destilliren unangenehm riechende Fettsäuren mit über.

Der Gehalt an Amygdalin in den bitteren Mandeln variirt von 2—3 Proc., ist also kein gleichmässig grosser. Die Folge davon ist die Bildung einer verschiedenen Menge Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Die unter dem Namen Pfirsichkerne in den Handel kommende kleine Mandelsorte und die wirklichen Samen des Pfirsichbaumes enthalten durchschnittlich 3 Proc. Amygdalin. Die *Placenta Amygdalarum amararum* der Drogisten sind meist die Presskuchen dieser Pfirsichkerne. 75 Th. derselben entsprechen circa 100 Th. guter bitterer frischer Mandeln.

Um aus den bitteren Mandeln eine möglichst grosse Ausbeute an Cyanwasserstoff zu gewinnen, ist es nöthig, die vom Oel durch zweimaliges Pressen befreiten Kuchen in ein ziemlich feines Pulver zu verwandeln und dieses zunächst mit möglichst kalkfreiem (am besten destillirtem) Wasser, etwa 12 Stunden lang, zu maceriren. Hierdurch wird zunächst dem Amygdalin Gelegenheit geboten, möglichst vollständig in Lösung zu gehen, andererseits dem Emulsin die Möglichkeit gegeben, das Amygdalin völlig zu zersetzen.

Nicht ohne Einfluss auf den Gehalt des Destillates an Cyanwasserstoff ist auch die Beschaffenheit des verwendeten Wassers. Enthält dasselbe viel Calciumcarbonat, so wird sich dieses mit einem Theile der Cyanwasserstoffsäure zu nicht flüchtigem Cyancalcium verbinden, enthält es Ammoniumcarbonat, so entsteht Cyanammonium, welches zwar mit Wasserdämpfen flüchtig, dessen Uebergehen in das Destillat aber keineswegs erwünscht ist.

Man kann diesen Uebelständen zum Theil dadurch begegnen, dass man dem Wasser pro Liter 2 gr Alaun oder 1,5 gr verdünnte Schwefelsäure oder 2 gr Phosphorsäure zusetzt, welche sowohl das Calciumcarbonat als auch das Ammoniumcarbonat zersetzen, aber rathsamer bleibt es immer, an Stelle von gewöhnlichem Wasser destillirtes Wasser zu benutzen. Eine weitere Ursache des Verlustes an Cyanwasserstoff ist das an den Wandungen der Destillirblase stets vorhandene Kupferoxyd, welches mit der Cyanwasserstoffsäure gleichfalls nicht flüchtiges Cyankupfer bildet; indessen wird man gut thun, diesen Verlust einfach mit in Kauf zu nehmen.

Die Vorschrift des Arzneibuches. Betrachten wir unter Berücksichtigung des eben Gesagten die Vorschrift des Arzneibuches, so sind bei derselben allerdings einige Fortschritte zu verzeichnen, andererseits aber dürfen wir gewichtige Bedenken gegen dieselbe nicht verschweigen.

Als ein Fortschritt ist es zu bezeichnen, dass die Darstellung des Bittermandelwassers durch Dampfdestillation vorgeschrieben wird, und dass der Weingeistzusatz soweit erhöht wurde, dass ein unter allen Umständen klar bleibendes Destillat erzielt wird. Die früher vielfach geübte Destillation über direktem Feuer liefert nur ausnahmsweise ein gutes Produkt, da der Mandelbrei die Neigung hat, überzusteigen und anzubrennen. In Folge der letzteren Möglichkeit resultirt bei der Destillation über freiem Feuer in der Regel ein durch brenzliche Produkte stark verunreinigtes Destillat. Diese Unannehmlichkeit fällt bei der Dampfdestillation weg.

Nicht einverstanden müssen wir uns jedoch mit der Anweisung erklären, den Mandelbrei sofort nach erfolgtem Anrühren mit Wasser der Destillation zu unterwerfen. Der zwischen dem Einmaischen und dem Beginn der Destillation liegende Zeitraum wird in der Regel nicht hinreichen, das Amygdalin völlig durch das Emulsin spalten zu lassen. Die Ausbeute an Cyanwasserstoff wird durchaus von der Art des Arbeitens abhängig sein. Lässt man die Er-

wärmung sehr langsam vor sich gehen, so ist es möglich, dass das Ergebniss ein zufriedenstellendes wird. Leitet man dagegen die Destillation rasch ein, so wird man mit Sicherheit ein cyanwasserstoffarmes Destillat erzielen, da, wie schon bemerkt, bei 60° C. das Emulsin koagulirt und dadurch seine Fermentwirkung aufgehoben wird. Ferner ist die Menge des zum Anrühren des Mandelpulvers vorgeschriebenen Wassers zu klein bemessen.

Ob man, wie die Ph. G. II. vorschrieb, einen Theil des Alkohols der zu destillirenden Masse zusetzt, oder ob man den gesammten Alkohol in die Vorlage bringt, erscheint dem eben erwähnten Punkte gegenüber höchst unwesentlich.

Es wurden jedesmal 3 kg Mandelpulver der Destillation unterworfen und der Cyanwasserstoffgehalt der Gesammt-Destillate bestimmt. Dabei wurden erhalten:

ohne Maceration	bei 4	Stunden dauernder	Destillation	2,592 gr. HCN
- -	- 8	- -	-	3,888 - -
		nach zwölfstündiger	Maceration	6,940 - -

Um also mit Sicherheit ein den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes Bittermandelwasser und eine gute Ausbeute zu erzielen, verfahre man wie folgt:

Das vom fetten Oele möglichst befreite, ziemlich feine Mandelpulver wird am besten gegen Abend in irgend einem passenden Gefässe mit der 4—5 fachen Menge destillirten Wassers sehr gut angerieben und diese Mischung alsbald in die gehörig vorbereitete Destillirblase gegeben, welche nur etwa zur Hälfte anzufüllen und sofort mit dem Helm und dem Kühlapparate zu verbinden ist. Am nächsten Morgen rührt man den Mandelbrei nochmals mit einem Holzstabe durch, legt eine, die vorgeschriebene Menge Weingeist enthaltende Flasche als Vorlage vor und leitet die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf ein. Das Anwärmen lässt man zunächst in langsamem Tempo erfolgen; ist die Temperatur des Blaseninhaltes erst einmal auf 60° gestiegen, das Emulsin also koagulirt, so kann man die Destillation etwas lebhafter vor sich gehen lassen. Wichtig ist es, namentlich in dem ersten Stadium, für gute Kühlung[1]) Sorge zu tragen, wozu man event. Eis oder Schnee zweckmässig heranziehen kann. Das Ablaufrohr des Kühlrohres verlängere man durch einen Vorstoss oder durch ein Glasrohr und lasse dieses in den Alkohol hineintauchen, um die zuerst übergehenden concentrirten Dämpfe möglichst aufzufangen. Wenn die Hälfte abdestillirt ist, so wechselt man die Vorlage, um die Hauptmenge des Destillates nicht den tückischen Zufällen des Schicksals auszusetzen.

Hat man die vorschriftsmässige Menge abdestillirt, so lässt man, da immer noch flüchtiges Oel übergeht, noch einen sogen. Nachlauf übergehen, d. h. wenn man von 12 Th. Mandeln, einschliesslich des Weingeistzusatzes, 12 Th. Destillat abgezogen hat, so fängt man in zwei Fraktionen noch zweimal je 3 Th., also im Ganzen 6 Th. Destillat auf. Dies ist der sogen. Nachlauf I und II.

Ist man im Besitze eines Apparates, welcher Dämpfe von mindestens $^1/_4$ Atmosphäre Spannung liefert, so bietet die Darstellung keine Schwierigkeiten. Steht nur ein älterer Beindorf'scher Apparat zur Verfügung, so ist die Destillation etwas schwieriger, aber sie gelingt auch mit diesem Apparate, wenn man es versteht, die Dämpfe etwas höher zu spannen. Wie das zu ermöglichen ist, richtet sich nach der jedesmaligen Beschaffenheit des Apparates. Ist eine Destillirblase mit Dampfdestillationsvorrichtung vorhanden, so kann die Destillation auch aus dieser erfolgen. Nur beachte man, dass in allen jenen Fällen, wo das den Mandelbrei enthaltende Gefäss direkt in das Wasserbad eingehängt wird, die vorgängige Maceration des Mandelbreies absolut erforderlich ist.

Ist es einmal erforderlich, in Fällen der Noth ein kleineres Quantum Bittermandelwasser darzustellen, ohne dass der Dampfapparat benutzt werden kann, so kann man die Destillation sehr gut auch in Glasapparaten vornehmen und benutzt alsdann den auf S. 277 skizzirten Apparat, natürlich ohne Thermometer. Flasche *B* ist dann der Dampferzeuger, Fasche *A* enthält den Mandelbrei.

Von Interesse ist die von Pettenkofer herrührende Darstellungsvorschrift, welche die Ph. austr. enthält. Pettenkofer lässt 11 Th. Mandelpulver allmählich in siedendes Wasser eintragen und die Mischung einige Minuten im Sieden erhalten. Nach dem

[1]) Man dulde keinen Hund im Laboratorium, da diese gegen Blausäure sehr empfindlich sind.

völligen Erkalten wird 1 Th. Mandelpulver zugefügt und die Mischung über Nacht stehen gelassen, hierauf destillirt. Der Grundgedanke dieser Vorschrift ist folgender: Durch das Kochen des Mandelbreies wird zwar das Emulsin koagulirt, also unwirksam gemacht, das Amygdalin aber in Lösung gebracht. Das in 1 Th. Mandelpulver enthaltene Emulsin, welches später zugegeben wird, reicht hin, um das Amygdalin der gesammten 12 Th. Mandelpulver zu spalten. Diese Vorschrift ist namentlich dann empfehlenswerth, wenn die Destillation über freiem Feuer geschehen soll, da bei ihrer Benutzung ein Uebersteigen der Destillationsmasse weniger leicht möglich ist.

Der Nachlauf. Da nach dem Abziehen der vorgeschriebenen Menge immer noch flüchtiges Oel übergeht, so destillirt der praktische Apotheker noch einen sog. Nachlauf. Derselbe wird dazu benutzt, um das in der Regel zu stark ausfallende erste Destillat zu verdünnen (s. w. unten).

Sehr viel praktischer ist es, diese Nachläufe zu sammeln und aus ihnen durch Dampfdestillation direkt ein concentrirtes Wasser zu gewinnen. Zu diesem Zwecke bestimmt man den Cyanwasserstoffgehalt der Nachläufe, bringt sie alsdann in die Destillirblase und destillirt im Dampfstrome ab. Den vorzuschlagenden Weingeist berechnet man nach dem Cyanwasserstoffgehalte der Nachläufe und zwar nimmt man an, dass bei der Destillation $^1/_5$ des Cyanwasserstoffes verloren geht, berechnet also die Weingeistmenge nach den zu erwartenden $^4/_5$. Das so erhaltene Bittermandelwasser ist in seiner Qualität dem ersten Destillate völlig gleichwerthig.

Bestimmung des Cyanwasserstoff-Gehaltes. Die Cyanwasserstoffsäure ist im Bittermandelwasser nur zum kleineren Theile in freiem Zustande (bez. durch Silbernitratlösung direkt fällbar) enthalten, der grössere Theil ist mit Benzaldehyd zu Benzaldehydcyanhydrin verbunden. Da das letztere sich mit wässeriger Silbernitratlösung nicht umsetzt, so muss es, bevor der Cyanwasserstoff bestimmt werden kann, in seine Componenten, d. i. Cyanwasserstoff und Benzaldehyd zerlegt werden.

Das Arzneibuch schreibt die von Liebig angegebene Methode vor: 10 ccm Bittermandelwasser sind mit 90 ccm Wasser zu verdünnen, alsdann eine Spur Natriumchlorid zuzusetzen und nun wird so lange $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zulaufen gelassen, bis eine bleibende weissliche Trübung entstanden ist. Es müssen hierzu mindestens (s. w. u.) 1,8 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung erforderlich sein. Welches sind die dieser Bestimmung zu Grunde liegenden Vorgänge?

Fügt man zu der angegebenen Menge Bittermandelwasser Kalilauge (ein Ueberschuss derselben schadet nicht), so wird zunächst die Verbindung Benzaldehydcyanhydrin zerlegt unter Bildung von Benzaldehyd und Cyankalium:

$$\underset{\text{Benzaldehydcyanhydrin}}{C_6H_5.CHO.HCN} + KOH = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + H_2O + \underset{\text{Cyankalium.}}{KCN}$$

Lässt man nun zu dieser Lösung, welche, vom Benzaldehyd abgesehen, Cyankalium und Kalilauge enthält, Silbernitratlösung zufliessen, so entsteht zunächst Silbercyanid:

$$1. \quad \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Silbercyanid.}}{AgCN}$$

Da jedoch das Silbernitrat tropfenweise zu dem in relativem Ueberschuss vorhandenen Cyankalium zugefügt wird, so wird der entstandene Niederschlag von noch vorhandenem Cyankalium gelöst unter Bildung des Doppelsalzes Silbercyanid-Cyankalium (Kalium-Silbercyanid) AgCN.KCN.

$$2. \quad AgCN + KCN = \underset{\text{Kalium-Silbercyanid (leicht löslich).}}{AgCN.KCN}$$

Da diese Verbindung in Wasser leicht löslich ist, auch durch Kalilauge nicht zerlegt wird, so bleibt also die Flüssigkeit (nach dem Umschütteln) so lange klar, als noch Cyankalium vorhanden ist, um jene Verbindung bilden zu können. Die ganze Gleichung ist wie folgt auszudrücken:

$$2\,KCN + AgNO_3 = KNO_3 + AgCN.KCN.$$

Würde man, nachdem alles vorhandene Cyan in diese lösliche Doppelverbindung übergeführt ist, eine auch nur geringe Menge Silbernitrat zufügen, so würde dieses mit dem Silber-Kaliumcyanid unter Bildung von unlöslichem Silbercyanid in Reaktion treten:

$$AgCN.KCN + AgNO_3 = KNO_3 + 2\,AgCN.$$

Dieses Silbercyanid würde sich als weisse Trübung bemerkbar machen, welche nicht mehr verschwindet, weil kein Cyankalium zu ihrer Auflösung mehr vorhanden ist.

Dieses Auftreten einer bleibenden Trübung ist also als Endpunkt der Bestimmung anzusehen.

Hätte man der zu titrirenden Flüssigkeit vorher etwas Kochsalz zugesetzt, so bleiben die Verhältnisse genau die nämlichen, nur ist dann die zum Schluss der Bestimmung auftretende Trübung nicht Cyansilber, sondern Chlorsilber.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass 1 Mol. Silbernitrat die Anwesenheit von 2 Mol. HCN anzeigt:

$$\underset{170}{Ag\,NO_3} = \underset{54.}{2\,HCN}$$

Da nun 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung = 0,017 gr $AgNO_3$ enthält, so zeigt 1 ccm dieser Lösung = 0,0054 gr HCN an. Die mindestens zu verbrauchenden 1,8 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zeigen daher $1{,}8 \times 0{,}0054$ gr = 0,00972 gr HCN an.

Diese 0,00972 gr sind in 10 ccm Bittermandelwasser enthalten, mithin enthalten 1000 ccm Bittermandelwasser 0,972 gr HCN.

Da aber das spez. Gewicht des Bittermandelwassers 0,953 bis 0,957 sein soll, so berechnen sich daraus für 1000 Gewichtstheile nachstehende Zahlen:

$$953 : 0{,}972 = 1000 : x \qquad x = 1{,}019 \text{ gr}$$
$$957 : 0{,}972 = 1000 : x \qquad x = 1{,}015 \text{ gr}$$

d. h. 1000 gr Bittermandelwasser enthalten 1,015 bis 1,019 gr Cyanwasserstoff oder das Bittermandelwasser enthält 0,1015 bis 0,1019 Proc., also rund 0,1 Proc. Cyanwasserstoff.

Die Pharm. Germ. II zersetzte das Benzaldehydcyanhydrin durch Magnesiumhydrat, setzte Kaliumchromat als Indikator zu und titrirte mit Silbernitrat bis zur auftretenden Rothfärbung. In diesem Falle zeigte 1 ccm Silbernitratlösung nur 0,0027 gr HCN an. Die Resultate waren schwankend, daher ist diese Methode verlassen worden.

Buignet'sche Methode der Cyanwasserstoff-Bestimmung. Der Liebig'schen volumetrischen Bestimmungsmethode ähnlich, ist die von Buignet angegebene, bei welcher man an Stelle der Silberlösung eine Zehntelnormalkupfersulfatlösung anwendet. Diese Methode beruht auf der Bildung des farblosen Doppelcyanids, $Cu(CN)_2 + 2\,NH_4CN$. Man versetzt in einer Porzellanschale 27 gr des Bittermandelwassers mit einem geringen Ueberschuss Aetzammon und lässt dann von obiger Kupferlösung tropfenweise zufliessen, bis die dadurch entstehende Bläuung durch Umschütteln im Verlaufe einiger Minuten nicht mehr verschwindet. Die Berechnung ist dieselbe wie bei Anwendung der Silberlösung bei der Liebig'schen Methode, doch werden in der Regel etwas zu hohe Resultate gefunden.

Gewichtsanalytische Bestimmung. Man versetzt 30 gr Bittermandelwasser (zur Zerlegung des Benzaldehydcyanhydrins) mit soviel Ammoniakflüssigkeit, dass es deutlich danach riecht, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit einem Ueberschuss von Silbernitrat. Der entstehende weisse Niederschlag von Silbercyanid wird auf einem aschefreien Filter gesammelt, getrocknet und am besten in einem gewogenen Porzellantiegel scharf geglüht. Das gebildete Cyansilber geht dabei in metall. Silber über:

$$2\,AgCN = Ag_2 + (CN)_2.$$

Daher entsprechen 108 Th. metall. Silber = 27 Th. Cyanwasserstoff, oder 1 Th. HCN = 4 Th. Ag.

Mithin müssen 30 gr Bittermandelwasser bei dieser Bestimmung 0,12 gr metall. Silber hinterlassen.

Stellung des Bittermandelwassers auf 0,1 proc. Cyanwasserstoffgehalt. Hat man ein Bittermandelwasser auf den Gehalt von 0,1 Proc. Cyanwasserstoff zu stellen, so entnimmt man die für die Reaktion nöthige Menge und bestimmt zunächst nach der Vorschrift des Arzneibuches den Gehalt. Nehmen wir an, dieser sei zu 0,13 Proc. gefunden und das Quantum des Bittermandelwassers betrage 4110 gr. Dieses Quantum müsste bis auf $\left(0{,}1 : 0{,}13 = 4110 : x \text{ oder } \frac{0{,}13 \times 4110}{0{,}1}\right) = 5343$ gr aufgefüllt werden oder die 4110 gr des 0,13 proc. Bittermandelwassers wären mit (5343—4110 =) 1233 gr einer Mischung von 3 Th. Wasser mit 1 Th. 90 proc. Weingeist zu verdünnen, um ein 0,1 proc. Bittermandelwasser herzustellen.

Hätte man 6000 gr des I. Destillats mit 0,12 Proc. Cyanwasserstoffgehalt und 1000 gr des II. Destillats oder Nachlaufes mit 0,05 Proc.-Gehalt gesammelt, so entsteht die Frage: Wie viel ist von dem II. Destillat dem Destillat I zuzumischen, um dieses auf einen Gehalt von 0,1 Proc. Cyanwasserstoff zu stellen?

Hierbei muss man zunächst in Ueberlegung ziehen, dass das Destillat noch mit $^1/_3$ Th. Weingeist zu verdünnen ist. Dadurch würde sich der ursprünglich 0,05 Proc. betragende Gehalt bis auf 0,0375 Proc. verringern:

$$4 : 3 = 5 : x \qquad x = 3{,}75.$$

Das I. Destillat enthält demnach (0,12—0,1 =) 0,02 Proc. zu viel, das II. Destillat nach dem Zusatz von Weingeist dagegen (0,1—0,0375 =) 0,0625 Proc. zu wenig Cyanwasserstoff.

zu wenig zu viel I. Dest. II. Dest.

$$0{,}0625 : 0{,}02 = 6000 : x\ (= 1920).$$

Nach dieser Rechnung sind 6000 gr des I. Destillats mit 1920 gr des mit $^1/_3$ Gewichtstheil Weingeist versetzten II. Destillats zu mischen, um ein 0,1 proc. Bittermandelwasser zu erlangen, d. h. man mischt zusammen:

I. Destillat	6000 gr	=	7,20 gr HCN
II. Destillat	1440 -	=	0,72 - -
1920 gr Weingeist	480 -		
	Sa. 7920 gr	=	7,92 gr HCN.

Würde aus der Vermischung des I. Destillats und des mit $^1/_3$ seines Gewichtes Weingeist versetzten II. Destillats ein mehr denn 0,1proc. Bittermandelwasser hervorgehen, so mischt man sie, bestimmt den Gehalt der Mischung und verdünnt mit dem III. Destillat, indem man die oben entwickelte Berechnung anstellt.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser des Arzneibuches ist eine klare oder fast klare (und in Folge der Erhöhung des Weingeistzusatzes auch klar bleibende), farblose, völlig flüchtige, neutral oder sehr schwach sauer reagirende Flüssigkeit von schwach brennendem Geschmacke und dem eigenthümlichen Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln. Das spez. Gewicht, welches einerseits zur Controle des Alkoholgehaltes, andererseits mit Rücksicht darauf festgestellt werden soll, dass bei der auszuführenden Gehaltsbestimmung das Bittermandelwasser abzumessen ist, soll = 0,953—0,957 betragen. Nach Pharm. Ztg. 1890 S. 581 ist das unzutreffend, vielmehr kann das spez. Gewicht eines nach dem Arzneibuch bereiteten Bittermandelwassers kein anderes als = 0,973 bis 0,977 sein.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Bittermandelwasser frisch bereitet im Wesentlichen eine 22,5 Vol.-Proc. Alkohol enthaltende wässrige Flüssigkeit, welche Benzaldehydcyanhydrin, kleine Mengen freien Cyanwasserstoffes und freien Benzaldehydes gelöst enthält. Im Verlaufe der Aufbewahrung können sich, wie S. 310 begründet wurde, noch bilden: Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumformiat, Benzhydramid und Benzoïn. Das Benzoïn schied sich im Verlaufe der Aufbewahrung bei den früheren Präparaten bisweilen krystallinisch aus; ob das in Zukunft auch noch der Fall sein wird, muss abgewartet werden.

Macht man Bittermandelwasser mit Kali- oder Natronlauge alkalisch, fügt hierauf etwas Ferrosulfat und Ferrichlorid hinzu und säuert mit Salzsäure an, so entsteht ein Niederschlag von Berliner Blau.

Dampft man Bittermandelwasser mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium zur Trockne, zieht mit Wasser aus und filtrirt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von Ferrichlorid eine von Rhodaneisen herrührende rothe Färbung.

Prüfung. Bittermandelwasser sei klar oder fast klar. Es röthe blaues Lackmuspapier nicht. Dieser letzten Forderung wird es nicht immer genügen; empfindliches blaues Lackmuspapier wird in der Regel schwach geröthet werden.

Fällt man die freie Blausäure durch Zusatz von Silbernitratlösung aus, so muss sein eigenartiger starker Geruch doch erhalten bleiben, weil das freie Benzaldehyd und das Benzaldehydhydrin noch unzersetzt vorhanden sind. Durch Mischen von Weingeist, Wasser und Blausäure bereitete Präparate würden bei dieser Prüfung völlig geruchlos werden.

5 ccm Bittermandelwasser dürfen, in einem Glasschälchen verdampft, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Ein geringer Rückstand hinterbleibt stets, derselbe ist farblos und amorph und kann aus einem Theil der schon erwähnten Bestandtheile bestehen. Dampft man den Rückstand mit Salzsäure ein, so dürfen sich würfelförmige Krystalle von Kalium- oder Natriumchlorid nicht erkennen lassen, andernfalls wäre das Wasser irgend einer Künstelei (Zusatz von KCN, NaCl etc.) verdächtig.

Die Prüfung auf den Gehalt an Cyanwasserstoff ist schon vorher S. 313 besprochen:

Da 10 ccm Bittermandelwasser = 1,8 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung bis zur eintretenden Trübung verbrauchen sollen, so berechnet sich mit Zugrundelegung des nicht zutreffenden spez. Gewichtes 0,953—0,957 0,1019 bez. 0,1015 % HCN.

Dagegen unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 0,973 = 0,09989 %, bei Zugrundelegung des spez. Gewichtes von 0,977 = 0,0995 % HCN.

Die Differenz ist also nicht sehr gross; als mittleren Gehalt kann man rund 0,1 % HCN annehmen.

Die Forderung, dass mindestens 1,8 ccm Silbernitratlösung verbraucht werden sollen, ist nicht sehr glücklich gefasst; wir vervollständigen sie dadurch, dass höchstens 2,0 ccm verbraucht werden dürfen, das würde dann einem Gehalte von etwa 0,11 % HCN entsprechen. Ja es empfiehlt sich, dem Bittermandelwasser diese Stärke zu geben, da es im Verlaufe der Aufbewahrung doch etwas schwächer wird.

Aufbewahrung. Das Bittermandelwasser ist vorsichtig und, da die schon erwähnten Veränderungen durch Einwirkung des Lichtes begünstigt werden, vor Licht geschützt aufzubewahren.

Ein Zusatz von 1% Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist zwar geeignet, das Verderben des Bittermandelwassers aufzuhalten, nach dem Arzneibuche indessen nicht zulässig. Für den Arzneiverkehr im Kriege und in den überseeischen Kolonien und auf Schiffen würde ein solcher Säurezusatz unbedingt zu empfehlen sein.

Anwendung. Der Heilwerth des Bittermandelwassers beruht auf seinem Gehalt an Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin. In Folge dessen wirkt es beruhigend auf das Nervensystem, setzt die Körpertemperatur herab und mässigt fieberartige Zustände. Man giebt das Bittermandelwasser zu 15—25—50 Tropfen oder zu 0,6—1,0—2,0 mehrmals am Tage rein oder in Mischungen mit Narcoticis (Extr. Opii, Morphin, Extr. Hyoscyami, Extr. Belladonnae etc.) auch verdünnt bei schmerzhaften, von Krämpfen begleiteten Leiden und Entzündungen der Brust- und Unterleibsorgane, besonders bei Entzündungen der Athmungsorgane und den verschiedenen Leiden des Herzens, bei Tuberkulose der Lungen, Koliken, Veitstanz, Hysterie etc. Aeusserlich wendet man es in Klystieren (1—2 auf 100) und zu Einspritzungen (1 auf 100) an. Inhalationen werden nicht empfohlen. Die grösste Einzelgabe beträgt 2,0, die grösste Tagesgabe 8,0. Bei starker Verdünnung hören diese Gaben erfahrungsgemäss auf, Maximaldosen zu sein, denn wenn der Arzt eine Mixtur mit 200,0 Aqua Cerasorum, mit der Signatur stündlich einen Esslöffel zu nehmen, verordnet, wo also 10 gr *Aqua Amygdalarum amararum* in Zeit von 15 Stunden verbraucht werden, dürfte diese Dosis schwerlich zu beanstanden sein.

Chloralcyanhydrin, Chloralcyanhydrat, $CCl_3CHO.HCN$, ist von Hermes als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen worden. 6,46 gr Chloralcyanhydrat enthalten 1 gr Cyanwasserstoff. Daher würde eine Lösung von 0,06 Chloralcyanhydrat in 10 ccm Wasser etwa dem Bittermandelwasser entsprechen.

Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5.CHO.HCN$, empfiehlt O. Linde synthetisch zu erzeugen und alsdann aus diesem Präparat durch Auflösen in einer Mischung von Weingeist und Wasser einen Ersatz des Bittermandelwassers darzustellen.

Aqua Amygdalarum diluta, Aqua Amygdalarum amararum diluta, Aqua Cerasorum, Aqua Cerasorum amygdalata, Kirschwasser, Mandelwasser, nach Pharm. Germ. ed. I eine Mischung aus einem (1) Theile Bittermandelwasser und neunzehn

(19) Th. destillirtem Wasser. In früherer Zeit wurde dieses Wasser durch Destillation aus den zerstossenen Kernen der sauren Kirschen bereitet. Zur Darstellung dieses Wassers sind erforderlich:

Aq. Ceras. s. Amygd. dil.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.	Aq. Ceras. s. Amygd. dil.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.
30 gr	28,5 gr	1,5 gr	110 gr	104,5 gr	5,5 gr
40 -	38,0 -	2,0 -	120 -	114,0 -	6,0 -
50 -	47,5 -	2,5 -	130 -	123,5 -	6,5 -
60 -	57,0 -	3,0 -	140 -	133,0 -	7,0 -
70 -	66,5 -	3,5 -	150 -	142,5 -	7,5 -
80 -	76,0 -	4,0 -	160 -	152,0 -	8,0 -
90 -	85,5 -	4,5 -	170 -	161,5 -	8,5 -
100 -	95,0 -	5,0 -	180 -	171,0 -	9,0 -

Man hüte sich, dieses nur 0,005 Proc. Cyanwasserstoff enthaltende Kirschwasser mit dem Bittermandelwasser zu verwechseln.

Aqua Laurocerasi ist das aus frischen Kirschlorbeerblättern destillirte Wasser mit einem dem Bittermandelwasser entsprechenden Gehalte an Cyanwasserstoff. Das Arzneibuch gestattet es dem Apotheker, an Stelle des Kirschlorbeerwassers das Bittermandelwasser abzugeben. Wenn der Apotheker aber ein aus Kirschlorbeerblättern destillirtes Wasser vorräthig hält, so muss dieses folgerichtig bezüglich seines Gehaltes an Weingeist und Cyanwasserstoff mit dem Bittermandelwasser übereinstimmen.

Ueber Ausscheidungen aus Lösungen von Morphinsalzen in Bittermandelwasser vergl. unter Morphin. hydrochloric.

Aqua Calcariae.

Kalkwasser; Aqua Calcariae ustae; Aqua Calcis; Calcaria soluta; Solutio Hydratis calcici; Eau de chaux; Lime water; Kalkvand (Dän., Norweg.).

1 Th. gebrannter Kalk werde mit 4 Th. Wasser gelöscht und unter Umrühren mit 50 Th. Wasser gemischt. Nach einigen Stunden giesse man die Flüssigkeit fort und vermische den Bodensatz mit weiteren 50 Th. Wasser. Zum Gebrauche werde filtrirt; das erhaltene Kalkwasser sei klar, farblos und von stark alkalischer Reaktion.

100 ccm Kalkwasser, mit 4 ccm Normal-Salzsäure gemischt, dürfen eine saure Flüssigkeit nicht geben.

Geschichtliches. Als Arzneimittel kam das Kalkwasser in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zur Anwendung, doch pflegte man bis gegen die Mitte dieses Jahrhunderts das filtrirte Kalkwasser aufzubewahren. Die I. Ausgabe der Pharm. Germ. schrieb die Aufbewahrung über Calciumhydroxyd vor. Die Anweisung, den ersten Ansatz des Kalkwassers wegzuschütten, stammt von Hager (s. Hager's Kommentar z. Pharm. Germ. I.).

Aqua Calcis Rulandi (ad membra adusta), vor 150 Jahren in Gebrauch, bestand aus Kalkwasser, welches mit Kupfervitriol gebläut und mit Bleiacetat milchig weiss gemacht war; es war daher nicht sowohl Kalkwasser, als vielmehr Bleiwasser.

Darstellung. Hierzu ist zunächst eine hinreichende Menge Aetzkalk (gebrannter Kalk) zu löschen. Man wähle möglichst weiss aussehende Stücke, am besten *Calcaria usta e marmore*, aus. Das Arzneibuch schreibt vor, 1 Th. gebrannten Kalk mit 4 Th. Wasser zu löschen. Da die verschiedenen Sorten Kalk sich beim Löschen sehr verschieden verhalten, und sogar die einfache Operation des Kalklöschens gelernt sein will, so wird man zweckmässig nicht etwa die 4 Th. Wasser auf einmal zugiessen, sondern wie folgt verfahren:

Man bringt die ausgewählten und abgewogenen Kalkstücke in eine hinreichend grosse Porzellanschale und besprengt sie mit Hülfe einer Spritzflasche allmählich mit Wasser. Auf jedes Stück ist nicht mehr Wasser zu bringen, als sofort eingesogen wird. Die so angefeuchteten Stücke lässt man 1—5 Minuten stehen. Sobald sie völlig trocken erscheinen oder aber Dampfentwickelung zeigen, spritzt man wiederum etwas Wasser hinzu, worauf die Dampfentwickelung lebhafter wird und die Stücke unter Aufblähen und knallendem Geräusch zerfallen. Durch wiederholte kleine Zusätze von Wasser zu den in der Reaktion begriffenen Stücken kann man das Löschen so leiten, dass man sofort ein Kalkhydrat von fettartigem Aussehen erhält. Kalkstücke, welche sich beim Löschen erheblich träger zeigen als der Durchschnitt, beseitigt man am besten.

Durch das Löschen, zu welchem nach Vorschrift des Arzneibuches 4 Th. Wasser verwendet werden sollen, wird der Aetzkalk (oder das Calciumoxyd) unter Aufnahme von Wasser in Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) umgewandelt.

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca<^{OH}_{OH}}$$

Den entstandenen Brei von Calciumhydroxyd rührt man mit 50 Th. Wasser gut an und bringt die Mischung in eine Flasche, welche gut zu verstopfen ist. Wenn sich die Flüssigkeit nach einigen (6) Stunden geklärt hat, so giesst man die klare wässrige Lösung von dem noch ungelösten Calciumhydroxyd ab, beseitigt das so erhaltene Kalkwasser und fügt zu dem Rückstande noch 50 Th. Wasser. Um ein mit Calciumhydroxyd möglichst gesättigtes Kalkwasser zu gewinnen, ist es nöthig, die das Gemisch enthaltende Flasche während der nächsten 1—2 Tage öfter durchzuschütteln und das Kalkwasser nicht sofort in Gebrauch zu nehmen.

Die Beseitigung des ersten Auszuges hat folgenden Grund: der zum Brennen benutzte Kalkstein enthält ausser Calciumcarbonat in der Regel noch etwas Thon (Aluminiumsilicat) und verwitterten Feldspath (Aluminium-Kaliumsilicat). Beim Brennen des Kalksteins wird das Aluminium-Kaliumsilicat zerlegt unter Bildung von Calciumsilicat und von Kaliumhydroxyd (Aetzkali). — Diese im gebrannten Kalk stets vorhandenen kleinen Mengen Aetzkali sollen durch das erste Ausziehen beseitigt werden.

Vom chemischen Standpunkte ist das Kalkwasser als eine gesättigte Auflösung von Calciumhydroxyd ($Ca(OH)_2 = 74$) in Wasser anzusehen. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumhydroxydes in Wasser liegen nachstehende Angaben vor: 1000 Th. Wasser von 15° C. lösen 1,652 Th. Calciumhydroxyd (entsprechend 1,25 gr Calciumoxyd CaO). 1000 Th. Wasser von 100° C. lösen nur etwa 0,83 gr Calciumhydroxyd auf. Calciumhydroxyd ist also leichter löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur als in siedendem Wasser. Daher trübt sich (gesättigtes) klares Kalkwasser beim Erhitzen unter Abscheidung von Calciumhydroxyd, welches in mikroskopischen Kryställchen ausfällt.

Eigenschaften. Das filtrirte Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischem, etwas herbem, erdigem Geschmack, welche rothes Lackmuspapier bläut, Curcumapapier bräunt, durch eingeblasene Luft (namentlich durch die ausgeathmete Luft) und auch durch eine Lösung des Ammoniumoxalates stark getrübt wird. Mit einem gleichen Gewicht Leinöl vermischt und geschüttelt, muss es ein gleichförmiges Liniment geben. In einem Probircylinder zum Kochen erhitzt, trübt es sich unter Ansetzen kleiner mikroskopischer Krystalle von Calciumhydroxyd s. vorher.

100 ccm des filtrirten Wassers mit 4 ccm Normal-Salzsäure gemischt, dürfen eine saure Flüssigkeit nicht geben. Diese, den vorschriftsmässigen Gehalt an Calciumhydroxyd feststellende Prüfung wird in der Weise ausgeführt, dass man zu 100 ccm Kalkwasser einige Tropfen Phenolphtaleïn setzt und zu der nunmehr rothgefärbten Flüssigkeit 4 ccm Normal-Salzsäure zufliessen lässt. Es darf hierdurch die Rothfärbung nicht aufgehoben werden. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{74}{Ca(OH)_2} + \underset{2\times 36{,}5}{2\,HCl} = 2\,H_2O + CaCl_2.$$

Hieraus folgt, dass 1 ccm Normal-Salzsäure, welche 0,0365 gr HCl enthält, = 0,037 gr $Ca(OH)_2$ sättigen wird.

$$4 \times 0{,}037 \text{ gr} = 0{,}148 \text{ gr } Ca(OH)_2$$

Daraus ergiebt sich, dass in 100 ccm Kalkwasser mindestens 0,148 gr $Ca(OH)_2$ gelöst sein müssen, entsprechend 0,112 gr Ca O. Der Kalk muss in einem alkalisch reagirenden Kalkwasser als Calciumhydroxyd enthalten sein, da Calciumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser so gut wie unlöslich ist.

Aufbewahrung. Wegen der Eigenschaft des Calciumhydroxydes, aus der Luft Kohlensäure begierig aufzunehmen und damit unlösliches Calciumcarbonat zu bilden, soll das Kalkwasser in gut verkorkten und tektirten Glasflaschen aufbewahrt werden. (Glasstopfen inkrustiren mit Calciumcarbonat und schliessen dann nicht dicht.) Steinzeugene Gefässe eignen sich als Standgefässe nicht.

Da das der Luft ausgesetzte Kalkwasser an seiner Oberfläche Calciumcarbonat bildet, dieses niedersinkt, um der Bildung einer neuen Menge Carbonat Raum zu lassen, so kann es sich ereignen, dass bei mangelhaftem Verschlusse der Standflaschen das ganze Calciumhydroxyd des Kalkwassers in Carbonat verwandelt ist und der Bodensatz aufhört, an das Wasser Calciumhydroxyd abzugeben. Um diesem Umstande zu begegnen, sollte man je nach dem Verbrauche in bestimmten Zeiträumen, z. B. alle 4, 8 oder 16 Wochen an eine neue Bereitung des Kalkwassers herangehen. Ueber die Aufbewahrung des gebrannten Kalkes vergl. man unter *Calcaria usta*.

Dispensation. Das Kalkwasser, welches dispensirt werden soll, ist zu diesem Zwecke zu filtriren. Man schüttelt den Inhalt des Standgefässes kräftig um und filtrirt eine halbe Minute später die geforderte Menge des Kalkwassers ab. Die Filtration bietet keine Schwierigkeit und geht schnell von Statten. Das Klarabgiessen aus dem Standgefäss ist nicht gutzuheissen, weil an der Oberfläche der abgesetzten Flüssigkeit trotz besten Verschlusses der Flasche immer kleine Calciumcarbonattheilchen vorhanden sind und von der klaren Flüssigkeit beim Abgiessen mitgeführt werden.

Das zu filtrirende Kalkwasser sollte stets eine mittlere Temperatur von 10—16° haben.

Anwendung. Man giebt das Kalkwasser allein oder mit Fleischbrühe, Milch oder einem aromatischen Wasser gemischt in Dosen von 25—250 gr gegen Magensäure, Magenulcerationen, Diarrhoe der Kinder beim Entwöhnen von der Mutterbrust, chronischen Ruhren, Darmgeschwüren, bei Tuberculose, chronischer Bronchitis, chronischem Blasenkatarrh, Albuminurie. Aeusserlich wird es zu Waschungen und Umschlägen bei nässenden Wunden, Brandwunden, als Gurgelwasser etc. gebraucht. Ein vielgebrauchtes *Linimentum contra combustiones* ist ein Gemisch aus gleichen Theilen Leinöl und Kalkwasser. Da das Kalkwasser die Eigenschaft besitzt, pseudomembranöse Gebilde zu lösen, so wird es auch zu Inhalationen (vermittels des Zerstäubungsapparates) bei Croup und Diphtheritis angewendet.

Aqua carbolisata.

Karbolwasser; Karbolsäurewasser; Phenyl-Wasser; Phenol-Wasser; Aqua phenylata; Eau phéniquée; Carbolic water; Phenol-water.

Eine Mischung aus 33 Th. verflüssigter Karbolsäure und 967 Th. Wasser.

Klare, in 100 Th. 3 Theile Karbolsäure enthaltende Flüssigkeit.

Geschichtliches. In den Jahren 1860—1862 führte sich in Frankreich eine *eau phéniquée* ein, eine Auflösung von 1 Th. Karbolsäure in 99 Th. Wasser. Die Pharm.

Germ. ed. II hatte unter dem Namen *Aqua carbolisata* ebenso wie das Arzneibuch eine 3procentige wässerige Karbolsäurelösung aufgenommen.

Darstellung. Zu der Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen. Es empfiehlt sich, die zu bereitenden Mengen des Karbolwassers dem Verbrauche anzupassen und den Vorrath, wenn er deutliche Färbung angenommen hat, wegzugiessen, bez. zur Desinfektion des Abortes etc. zu benutzen. Zur Bereitung wählt man farblose Karbolsäure und ein frisches destillirtes Wasser.

Da das *Acidum carbolicum liquefactum* des Arzneibuches aus 10 Th. Karbolsäure und 1 Th. Wasser bereitet ist, so entsprechen die zu verwendenden 33 Th. *Acid. carbolic. liquef.* = 30 Th. reiner Karbolsäure, das Karbolwasser enthält daher 3 % Karbolsäure.

Eigenschaften. Frischbereitet ist Karbolwasser farblos, nach einiger Zeit der Aufbewahrung färbt es sich schwach gelblich. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches wird zwar Farblosigkeit des Karbolwassers nicht verlangt, indessen liegt es im eigenen Interesse des Apothekers, nur farbloses Karbolwasser abzugeben.

Das 3procentige Karbolwasser zeigt nicht die unangenehme Eigenschaft, sich bei niedriger Temperatur unter Ausscheidung von Karbolsäure zu trüben (wie dies für das 5procentige bekannt ist). Dagegen hat man bei der Bereitung genau darauf zu achten, dass die zugesetzte Karbolsäure auch wirklich in Lösung geht und sich nicht etwa in Tröpfchen zu Boden setzt. Man sollte es daher vermeiden, Karbolwasser in Steinkrügen etc. zu mischen, welche den Zustand des Präparates nicht erkennen lassen.

Im Interesse der Haltbarkeit empfiehlt es sich, das Karbolwasser vor Licht geschützt aufzubewahren.

Da das Arzneibuch sich über die Feststellung des Karbolsäuregehaltes nicht äussert, so sei hier auf die Arbeit von Beckurts (Archiv d. Pharm. 1886, 563) nur hingewiesen.

Anwendung. Ueber die Anwendung der Karbolsäure ist S. 63 das Nöthige angegeben worden. Karbolwasser ist diejenige Form, in welcher die Karbolsäure zum Auswaschen von Wunden und Körperhöhlen, sowie auch vom Volke am häufigsten und in den grössten Mengen verwendet wird. — Da Karbolsäure innerlich genommen tödtlich wirken kann, so gebe man Karbolwasser im Handverkaufe stets mit einem „Aeusserlich" versehen ab.

Aqua chlorata.

Chlorwasser; Aqua Chlori; Chlorum solutum; Liquor Chlori; Aqua oxymuriatica; Chlore liquide; Hydrochlore; Eau chlorée; Chlorine water; Solution of chlorine.

Klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche blaues Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 Th. mindestens 4 Th. Chlor enthält.

Werden 25 g Chlorwasser in eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumjodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 28,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Scheele stellte zuerst im Jahre 1774 freies Chlor dar, als er Braunstein (Manganhyperoxyd) mit Salzsäure behandelte. Er erkannte das Chlor als eine besondere Luftart und nannte sie dephlogistisirte Salzsäure, indem er, der damals noch gültigen Stahl'schen Theorie vom Phlogiston folgend, annahm, dass der Braunstein der Salzsäure das Phlogiston entzogen habe. Als sich die Lavoisier'schen

antiphlogistischen Ansichten Eingang verschafften, war es Bertholler, welcher im Jahre 1785 zu beweisen suchte, dass bei gegenseitiger Einwirkung von Braunstein und Salzsäure letztere Sauerstoff aus dem Braunstein aufnehme und oxygenirt (oxydirt) werde. Daher erhielt das Chlor den Namen oxygenirte Salzsäure, *Acidum oxymuriaticum*. Ein Vierteljahrhundert später bemühten sich Gay-Lussac und Thénard vergeblich, der oxygenirten Salzsäure Sauerstoff zu entziehen und gelangten zu der ziemlichen Gewissheit, dass diese oxygenirte Salzsäure ein einfacher Körper (Element) sein müsse. Ein Jahr später (1810) erkannte H. Davy mit aller Sicherheit in dieser Säure einen einfachen Körper, d. h. ein Element, und nannte dasselbe wegen seiner grüngelben Farbe Chlorine, von dem griechischen *χλωρός*, grüngelblich. Erst 1830 führte sich die Bezeichnung Chlor als die gebräuchlichere ein.

Vorkommen in der Natur. Freies Chlor kommt in der Natur nicht vor, wohl aber in unermesslich grossen Mengen verbunden mit Metallen, besonders mit Natrium als Steinsalz, Kochsalz.

Chlor und seine Eigenschaften. *Chlorum*, *Chlorine*, Chlor, Chlorgas (Cl = 35,5, revidirt = 35,37) ist ein zu den Nichtmetallen (Metalloïden) gerechnetes Element, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von grünlichgelber Farbe, welches sich durch Druck und Kälte zu einer schweren, dunkelgelben Flüssigkeit verdichten lässt. Es ist bei mittlerer Temperatur etwa $2^1/_2$mal spezifisch schwerer als die atmosphärische Luft. 100 ccm Chlorgas wiegen annähernd 0,31 gr. 1 Vol. Wasser von 10° C. vermag 3 Volume, von 16° C. nur halb soviel Chlorgas bei gewöhnlichem Luftdrucke zu absorbiren. Bei 0° bildet Chlor mit Wasser ein gelblich weisses krystallinisches Hydrat, Chlorhydrat, $Cl_2 + 10\,H_2O$, welches sich bei wenigen Wärmegraden wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Reines Chlorgas ist eingeathmet ein tödtliches Gift. In grösserer Menge mit Luft eingeathmet erzeugt es heftigen Katarrh und selbst unheilbare Lungenleiden. Als Gegengift eingeathmeten Chlorgases dienen Aufathmen von Weingeist und Aetherdampf, Ammoniak, besonders aber Gebrauch des Hager'schen Olfactorium und Einnehmen von Aetherweingeist, *Liquor Ammonii anisatus*, *Spiritus Aetheris nitrosi*.

Darstellung des Chlorwassers. Obgleich das Arzneibuch keine Vorschrift zur Darstellung angiebt und damit den Ankauf vom Drogisten gestattet, so ist gerade dieses Präparat im Verlaufe der Darstellung, Verpackung, Versendung, des Umfüllens, der Aufbewahrung so veränderlich, dass man zur Darstellung gezwungen ist, wenn man dieses Präparat stets von guter Beschaffenheit zur Hand haben will. Einen grossen Vorrath zu halten, ist nicht rathsam, denn trotz guter Aufbewahrung verdirbt es, und kleine Portionen lassen sich, wenn man den bezüglichen Apparat zur Hand hält, in sehr kurzer Zeit bereiten.

Das Chlorwasser ist ein mit Chlorgas gesättigtes Wasser. Bei mittlerer Temperatur absorbirt Wasser ungefähr 2 Volume, bei 10—12° nahe 3 Volume Chlorgas. Obgleich die Darstellung des Chlorwassers keine Schwierigkeit darbietet, so hat man dennoch in Betreff der Chlorgasentwickelung und der Ausführung der Absorption des Chlorgases durch das Wasser eine Menge Vorschläge gemacht und ebensoviel Apparate zusammengestellt. Wie in allen Fällen, so dürfte auch hier das einfachste Verfahren das beste sein. S Fig. 74.

Ein Stehkolben *a*, der unter der Bezeichnung „Chlorgaskolben" in der Reihe der anderen gläsernen Apparate zur Hand steht, wird bis zu $^3/_4$ seines Rauminhaltes mit ungefähr haselnussgrossen und durch Absieben vom Pulver befreiten Braunsteinstücken gefüllt, auf ein Drahtnetz oder in ein Sand- oder Wasserbad gestellt, mit einer angemessenen Menge[1]) roher Salzsäure beschickt, mit einem Stopfen, dem ein gläsernes Gasleitungsrohr *c* und ein Sicherheitsrohr *b* eingesetzt ist, geschlossen.

Das entwickelte Chlorgas wird, um mit übergegangene Salzsäure zu beseitigen, zuerst in einer, wenig Wasser enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen, sodann zur Absorption in destillirtes Wasser *e* geleitet.

Da das Einathmen von Chlor schädlich ist, so nehme man die Operation unter einem gut wirkenden Abzuge oder im Freien vor. Da das Chlorwasser durch direktes

[1]) Der Braunstein muss noch aus der Salzsäure hervorragen.

Sonnenlicht, ebenso durch zerstreutes Tageslicht Zersetzung erfährt, so stelle man die Absorptionsflasche in eine Papphülse oder umwickele sie mit einem Tuche.

Wird eine Salzsäure mit einem Gehalte von 30—35 % Chlorwasserstoff angewendet, so geht die Chlorentwickelung längere Zeit ohne künstliche Erwärmung vor sich. Sobald die in dem Absorptionswasser aufsteigenden Gasblasen sparsam auftreten, wird der Kolben gelinde erwärmt. Eine Temperatur von 50—70° C. genügt. Hat man kein zu grosses Entwickelungsgefäss und hat man dieses auf ein Drahtnetz gestellt, so genügt die kleine Flamme einer Weingeistlampe, es darf aber die Flamme das Drahtnetz (oder den Kolbenboden) nicht berühren, weil eine starke örtliche Erhitzung am Kolbenboden ein Zerspringen desselben herbeiführen könnte. Zur Darstellung von 3 Liter Chlorwasser genügt ein Kolben vom 500 ccm Rauminhalt, welcher zu $^3/_4$ mit Manganhyperoxydstücken und mit 200—250 gr einer rohen 29 bis 30procentigen Salzsäure beschickt wird. Zwei Flaschen I und II von weissem Glase und mit Glasstopfen versehen, jede nur bis zur Hälfte ihres Rauminhaltes mit ausgekochtem destillirtem Wasser beschickt und durch eine Hülle vor Tageslicht geschützt, stehen zur Hand. In das Wasser der einen Flasche I lässt man nun durch das Gasleitungsrohr das Chlorgas eintreten, so lange, bis sich der Raum über dem Wasser mit dem grünlichgelben Chlorgase angefüllt zeigt. Man nimmt alsdann diese Flasche fort und legt die andere Flasche II vor, jene

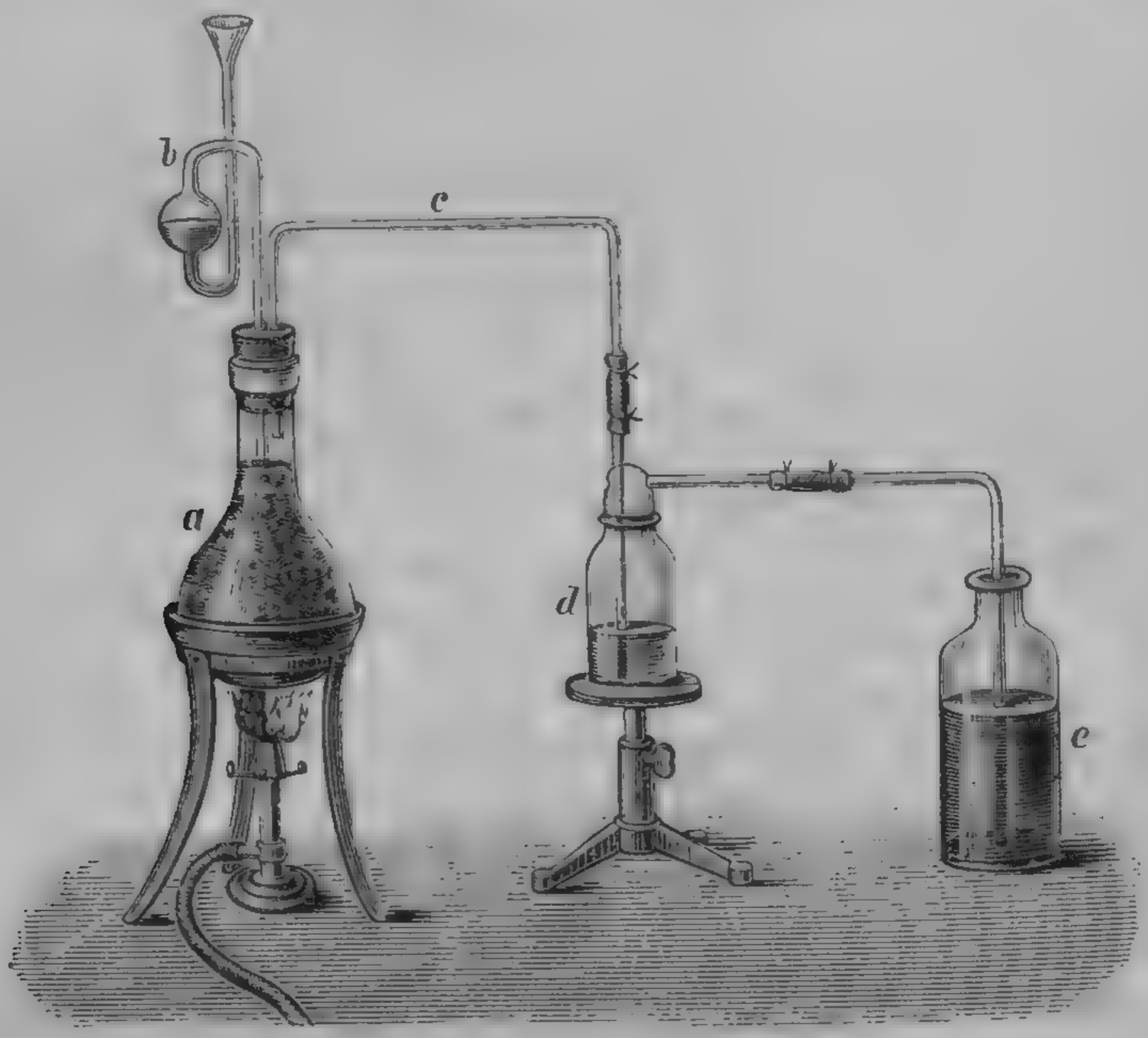


Fig. 74. Apparat zur Chlorgasdarstellung aus Braunstein und Salzsäure.

aber verschliesst man mit dem Stopfen sofort und schüttelt sie kräftig. Das Wasser absorbirt das Gas, und wenn man die Flasche dann öffnet, so strömt mit Gewalt die äussere Luft hinein. Ist der leere Raum der Flasche II mit Chlorgas gefüllt, so nimmt man sie fort, verschliesst sie mit dem Stopfen und legt wieder die Flasche I vor. Die von der Gasleitungsröhre weggenommene Flasche wird ebenfalls geschüttelt. Dieses Wechseln der Flaschen und das Schütteln geschieht so oft, bis das Wasser Chlorgas nicht mehr absorbirt, bis also nach dem Schütteln der leere Raum der Flasche mit gelbgrünlichem Gase gefüllt bleibt und beim Aufheben des Stopfens ein Eindringen der Luft nicht bemerkbar ist. Mit dem auf diese Weise dargestellten Chlorwasser, welches bei der später vorzunehmenden Prüfung den richtigen Gehalt zeigte, werden dunkle Flaschen von 200 ccm Rauminhalt mit gut eingeriebenen Glasstopfen bis zur Mündung angefüllt, die Glasstopfen aufgesetzt, mit kaltem Wasser die Flaschen abgespült, mit einem Tuche abgetrocknet, dann sogleich mit feuchtem Pergamentpapier dicht tektirt und nun alsbald in den Kellerraum gebracht. Diese Operationen geschehen an einem luftigen Orte, und man hütet sich immer sorgsam, Chlorgas aufzu-

athmen. Sollte letzteres dennoch geschehen sein, so gebrauche man sofort die oben Seite 321 angegebenen Gegenmittel.

Der Kolben wird geöffnet, die Flüssigkeit in eine Kloake gegossen und das zurückbleibende Manganhyperoxyd einige Male durch Eingiessen von Wasser und Ausgiessen abgewaschen. Nachdem man alles Wasser aus dem Kolben hat abtropfen lassen, schliesst man ihn wieder mit dem Stopfen und dem Gasleitungsrohr und hebt ihn für eine spätere Operation auf.

Darstellung grösserer Mengen Chlorwasser. Die Zerbrechlichkeit der gläsernen Kolben, die Erneuerung der durch das Chlorgas zerstörten Korkstopfen sind sehr unangenehme Umstände, welche man so viel als möglich zu vermeiden sucht. Man hat daher Kolben von feuerfestem Thon, die auf spezielles Verlangen mit eingeriebenen und durchbohrten Stopfen aus gebranntem Thon oder aus Talkstein versehen werden, als Chlorgasentwickelungsgefässe angefertigt. Sollte das Gasleitungsrohr nicht dicht die Bohröffnung schliessen, so nimmt man etwas Siegellack zu Hülfe. Der Kolben hat eine Tubulatur zur Aufnahme eines Trichterrohrs, welches zugleich als Sicherheitsrohr dient. Man füllt den Kolben mit den Braunsteinstücken, setzt das Gasleitungsrohr auf (macht den Stopfen erforderlichen Falles mit Kitt dicht) und giesst durch das Trichterrohr, welches bis auf den Boden des Kolbens reicht, die Säure.

Wie in der Abbildung ersichtlich, ist dem Kolben ein Gasleitungsrohr aufgesetzt. Dieses Rohr hat in der Mitte des aufsteigenden Theiles *r* eine kugelförmige Erweiterung, in welcher sich etwa in Folge der Gasentwickelung fortgerissene Theilchen des Kolbeninhaltes neben Feuchtigkeit ansammeln und daraus bei grösserer Anhäufung in den Kolben zurückfliessen können. (Fig. 75).

Fig. 75. Thonkolben zur Chlorgasentwicklung.

Die Darstellung von Chlor aus Chlorkalkwürfeln im Kipp'schen Apparate ist für chemische Laboratorien ganz zweckmässig, zur Erzeugung von Chlorwasser aber bietet sie keinen Vortheil.

Da Wasser von + 9 bis + 10° C. die grösste Menge Chlorgas absorbirt, so empfiehlt es sich, das mit Chlor zu sättigende Wasser auf dieser Temperatur zu erhalten, im Sommer durch Einstellen der Absorptionsgefässe in Eiswasser, im Winter durch Einstellen in erwärmtes Wasser. Letztere Vorsichtsmassregel verabsäume man im Winter ja nicht, da sich sonst bei + 1 bis + 3° C. Krystalle von Chlorhydrat $Cl_2 + 10\,H_2O$ bilden, welche in der Regel die Glasröhren verstopfen.

Chemie. Die Darstellung von Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure verläuft in zwei Phasen: In der Kälte löst die Salzsäure das Mangansuperoxyd ohne Entwickelung von Chlor zu Mangantetrachlorid, welches beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{\begin{matrix} & O & H_2 & Cl_2 \\ Mn & + & & \\ & O & H_2 & Cl_2 \end{matrix}} = 2\,H_2O + \underset{\text{Mangantetrachlorid}}{\begin{matrix} & & Cl_2 \\ Mn & & \\ & & Cl_2 \end{matrix}} = \underset{\text{Manganchlorür.}}{Mn\,Cl_2} + Cl_2$$

Zur Abscheidung von Chlor aus Salzsäure existirt noch eine Reihe anderer Vorschriften, welche sämmtlich darauf beruhen, dass der Wasserstoff der Salzsäure durch

einen leicht Sauerstoff abgebenden Körper (ein Superoxyd) zu Wasser oxydirt wird, wodurch das Chlor in Freiheit gesetzt wird $2\,H\,Cl + O = H_2\,O + Cl_2$.

Daher kann man Chlor erhalten durch Erhitzen von Salzsäure mit: Chromsäureanhydrid $Cr\,O_3$, Baryumsuperoxyd $Ba\,O_2$, Bleisuperoxyd $Pb\,O_2$, Mangansuperoxyd $Mn\,O_2$, Chlorsäure $Cl\,O_3\,H$ und Kaliumchlorat $K\,Cl\,O_3$.

Von Mischungen, welche in der Praxis zur Chlordarstellung im Gebrauche sind, seien noch die folgenden angegeben:

A. 160 Th. Kochsalz, 100 Th. Braunstein, 150 Th. Engl. Schwefelsäure und 75 Th. Wasser. Die Schwefelsäure wird mit dem Wasser verdünnt, ehe man sie auf das Gemisch aus Kochsalz und Braunstein giesst. 100 Th. Kochsalz geben über 50 Th. Chlor aus. Ist nicht vortheilhafter als die vorher angegebene Vorschrift.

$$Mn\,O_2 + 2\,Na\,Cl + 2\,H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Mn\,SO_4 + Na_2\,SO_4 + Cl_2.$$

B. 10 Th. Kaliumdichromat, 15 Th. Wasser und 70 Th. einer Salzsäure von 1,120 spez. Gewicht (oder 30 Th. Wasser und 52 Th. einer rohen Säure von 1,160—1,170 spez. Gewicht). Die Entwickelung aus dieser Mischung geschieht durch Erwärmen bis zum Aufkochen, und man erhält ungefähr 7 Th. Chlor. Im Anfange der Chlorgasentwickelung aus dieser Mischung tritt gemeiniglich auch etwas Chlorwasserstoff mit dem Chlor in die Vorlage. Man muss daher das entwickelte Chlorgas besonders waschen. Das so erzeugte Chlor ist theuer, weil man das entstehende Chromchlorid nicht gut verwerthen kann. $K_2\,Cr_2\,O_7 + 14\,H\,Cl = 2\,K\,Cl + Cr_2\,Cl_6 + 7\,H_2\,O + 3\,Cl_2$.

Eigenschaften des Chlorwassers. Völlig gesättigtes Chlorwasser ist eine klare, blass-grünlich-gelbliche Flüssigkeit von schwach styptischem, etwas scharfem Geschmacke und äusserst erstickendem Chlorgeruche. Lackmusfarbstoff und andere organische Farben werden durch dasselbe gebleicht. Der Luft ausgesetzt, stösst es Chlorgas aus, und unter dem Einflusse des Tageslichtes zersetzt es sich, indem das Chlor mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff des Wassers Chlorwasserstoffsäure bildet und Sauerstoff frei wird: $H_2\,O + Cl_2 = 2\,HCl + O$. Es muss mindestens 0,4 % freies Chlor enthalten.

Aufbewahrung des Chlorwassers. Da das Wasser nur zwischen 9 bis 10° C. die grössere Menge Chlor absorbirt, so wird auch das bei dieser Temperatur gesättigte Chlorwasser bei höheren Temperaturen mehr oder weniger Chlorgas entweichen lassen. Unsere Keller, welche durchschnittlich eine Temperatur von + 12° C. haben, eignen sich also am besten als Aufbewahrungsort des Chlorwassers. Als Aufbewahrungsgefässe passen starkwandige, gelbe oder blaue Flaschen von 100—200 ccm Rauminhalt mit etwas konischen Glasstopfen, welche Flaschen, bis unter den Stopfen mit dem Chlorwasser angefüllt, mit Pergamentpapier tektirt werden. Schwarze oder sogenannte Hyalithgläser haben das Unangenehme, dass sie nicht durchsichtig sind. Sie sind auch zwecklos, wenn man die mit Chlorwasser gefüllten Flaschen in einem mit Deckel versehenen Holzkasten placirt oder in Blechbüchsen einstellt. Die Hauptsache ist, dass in den Flaschen keine atmosphärische Luft vorhanden ist. Bei einer solchen Aufbewahrung, geschützt vor Licht und Luft, bleibt das Chlorwasser monatelang von untadelhafter Beschaffenheit. In dem Dispensirlokale hält man ein Gefäss mit Chlorwasser nicht gern zur Hand, sondern holt den jedesmaligen Bedarf aus dem Keller.

Bei **Dispensation** des Chlorwassers vergesse man nicht, dass dieses stets Chlor abgiebt und daher, in eine Flasche gegossen, diese mit Chlorgas füllt. Giesst man nun aus einem anderen Gefässe Flüssigkeit dazu, so steigen die Chlordämpfe in dieses auf und ertheilen dem Inhalte Chlorgeruch. Das Chlorwasser wird daher stets den Mixturen zuletzt zugesetzt. Die Mixturen dispensirt man in gelben Gläsern, obgleich das freie Chlor in Arzneimischungen kaum eine Stunde frei bleibt und gewöhnlich gebunden wird. Mischungen aus Chlorwasser mit schleimigen Flüssigkeiten, Altheesyrup, Altheeaufguss, gefärbten Zuckersäften etc. verlieren in wenigen Minuten ihren Chlorgeruch bez. ihr freies Chlor; gefärbte Säfte werden ganz oder theilweise entfärbt. Wird Chlorwasser in einer Mischung abgegeben, in welcher eine Zer-

setzung oder Bindung des Chlors nicht zu erwarten ist, so sind metallene Löffel zum Einnehmen nicht zu verwenden oder es sind dieselben nach dem Einnehmen sofort in Wasser zu stellen. Vor dem Riechen an der Mischung ist zu warnen.

Prüfung. Zur Bestimmung 1. der Flüchtigkeit des Chlorwassers ist ein Tropfen auf einem Objektglase einzudampfen und stark zu erhitzen. Es darf kein sichtbarer Rückstand verbleiben.

2. Entfärbung des blauen Lackmuspapiers. Ein Ueberführen der blauen Farbe in eine gelbliche statt in Farblosigkeit ist einer Entfärbung gleich zu achten. Ein während der Aufbewahrung verdorbenes, also Salzsäure enthaltendes Chlorwasser wirkt nur röthend, nicht bleichend.

3. Bestimmung des Gehaltes an freiem Chlor. Das Arzneibuch normirt den Mindestgehalt auf 0,4 Proc. 25 ccm Chlorwasser werden in ein, eine conc. Auflösung von 1 gr Kaliumjodid enthaltendes Erlenmeyer'sches Kölbchen gegossen. Zu der durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbten Flüssigkeit setzt man so viel $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung, dass die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Dann fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titrirt die blaugefärbte Flüssigkeit mit der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bis zur eben eintretenden Farblosigkeit.

Vorgang. Chlor setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Natriumthiosulfat gebunden wird:

$$\text{I.}\quad \underset{2\times 35{,}5 = 71}{Cl_2} + 2\,KJ = 2\,KCl + \underset{254}{J_2}$$

$$\text{II.}\quad J_2 + \begin{matrix} Na\,S_2O_3Na \\ Na\,S_2O_3Na \end{matrix} + 5\,H_2O = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2 + 10\,H_2O$$

254 — Natriumthiosulfat $2\times 248 = 496$ — Natriumtetrathionat.

Daraus ergiebt sich, dass 496 Th. Natriumthiosulfat = 254 Th. Jod oder 71 Th. Chlor entsprechen.

1 ccm $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung enthält 0,0248 gr $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ und entspricht = 0,00355 gr Chlor.

28,2 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung sind demnach $28{,}2 \times 0{,}00355$ gr = 0,10011 gr Chlor.

Da diese Menge in 25 gr Chlorwasser enthalten ist, so enthalten 100 gr = 0,40044 gr Chlor, 1000 Th. also rund 4 Th. Chlor.

Anwendung. Das Chlorwasser wirkt wegen seines Gehaltes an freiem Chlor desinficirend und wird innerlich zu 0,5—1,5—3,0 gr, mit circa der 10fachen Menge Wasser verdünnt, bei fieberhaften und entzündlichen Krankheiten mit dem Charakter der Blutzersetzung, bei Scharlach, Blattern, Erysipel, Typhus, Ruhr, beginnender Asiatischer Cholera, mercurieller Stomatitis, Vergiftung mit Wurst-, Käsegift gegeben, äusserlich gegen Biss- und Stichwunden giftiger oder wüthender Thiere, zur Desinfektion jauchiger Wunden, zu Gurgelwässern, zu Umschlägen bei Leberkrankheiten gebraucht. In der Technik und in der Oekonomie benutzt man es als Bleichmittel, in der Chemie als Oxydationsmittel.

Aqua Cinnamomi.

Zimmtwasser; einfaches Zimmtwasser; Aqua Cinnamomi; Eau de Cannelle; Cinnamon water.

1 Th. grob gepulverter Zimmt wird mit 1 Th. Weingeist und der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen; nach 12 Stunden werden 10 Th. abdestillirt.

Zimmtwasser sei anfangs trübe und werde später klar.

Geschichtliches. Vor 250 Jahren wurde das Zimmtwasser als vorzügliches Pestmittel in den Arzneischatz eingeführt. Die *Aqua Cinnamomi contra pestem* war ein in Glasgefässen nach Stägiger Maceration hergestelltes Destillat aus Zimmt und den Wurzeln der Angelica, des Vincetoxicum und der Contrajerva, übergossen mit Wein und Rosenwasser. Auch die als Pestmittel geschätzten *Aqua cephalica Caroli V imperatoris*, *Aqua cordialis Augustanorum* etc. waren hauptsächlich Zimmtdestillate. Im Anfange dieses Jahrhunderts wurden ein einfaches und ein weingeistiges Zimmtwasser (*Aq. Cinn. simplex et spirituosa s. vinosa*) offizinell.

Das Arzneibuch hat als *Aqua Cinnamomi* das weingeisthaltige Zimmtwasser der Ph. G. II unverändert aufgenommen.

Darstellung und **Eigenschaften.** Das Zimmtwasser enthält das flüchtige Oel der Zimmtkassie d. h. vorzugsweise Zimmtaldehyd in Lösung. Vor der Destillation ist der Zimmt in der Mischung aus Weingeist und Wasser zu maceriren, um seine flüchtigen Theile vollständig in das Destillat überzuführen. Man giebt dem Zimmt hierzu die Form der feinen Species oder eines sehr groben Pulvers. Frisch bereitet ist das Zimmtwasser milchig trübe in Folge des Gehaltes an ungelöstem Zimmtaldehyd, es wird aber mit der Zeit klar, indem der Aldehyd in Zimmtsäure übergeht. Dem Luftzutritt ausgesetzt, bildet sich aus dem in dem Wasser gelösten Zimmtöl nicht nur Zimmtsäure, es scheidet sich auch ein Harz ab, und das Zimmtwasser nimmt eine schwach gelbliche Färbung an. Im Uebrigen ist das Zimmtwasser eines der haltbarsten Wässer. Es ist von süsslich angenehmem, hintennach brennendem, gewürzhaftem Geschmack und vom Geruche des Zimmts. Das durch Mischen mit Zimmtkassienöl bereitete Zimmtwasser hat einen weniger süsslichen und mehr brennenden scharfen Geschmack, und ist dem nach obiger Vorschrift dargestellten nicht gleichwerthig.

Eine sehr gute Identitätsreaktion eines vorschriftsmässig bereiteten Zimmtwassers besteht darin, 5—6 ccm desselben mit 1—2 Tropfen Ferrichloridlösung blassgelblich zu färben und dann bis zum Aufkochen zu erhitzen. Es muss eine intensiv rothe Flüssigkeit resultiren. Mit Silbernitrat und etwas Aetzammon versetzt und aufgekocht, darf keine Reduktion des Silbers oder eine Färbung der Flüssigkeit erfolgen.

Aqua destillata.

Destillirtes Wasser; Wasser (D. Arzneibuch); reines Wasser; Aqua destillata; Eau destillée; Destilled water.

Klare, ohne Rückstand verdampfende Flüssigkeit ohne Farbe, Geruch und Geschmack.

Destillirtes Wasser darf weder durch Quecksilberchlorid-, noch durch Silbernitratlösung, noch beim Vermischen mit 2 Raumtheilen Kalkwasser eine Veränderung erleiden.

100 ccm destillirtes Wasser mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, dürfen, 3 Minuten im Sieden erhalten, nicht farblos werden.

Unter destillirtem Wasser verstehen wir ein solches, welches aus gewöhnlichem Wasser dadurch erhalten wurde, dass dieses durch Erhitzen in Wasserdampf verwandelt und letzterer durch Abkühlung wieder in tropfbar flüssiges Wasser zurückverwandelt wurde. Dadurch gelingt es, eine Trennung des Wassers von den in ihm gelösten nichtflüchtigen (festen) Stoffen, ausser-

dem eine Trennung von denjenigen in dem Wasser gelösten Stoffen herbeizuführen, welche leichter flüchtig als Wasser sind. Zu dem letzteren Zwecke ist ein fraktionirtes Auffangen des Destillates nothwendig.

Destillirtes Wasser wird wohl in fast allen Apotheken hergestellt, entweder durch Destillation von Wasser aus einer besonderen Destillirblase oder als Nebenprodukt durch Verdichten der in dem sog. Dampfapparate (bez. in dem Dampfentwickler) erzeugten Wasserdämpfe. Unter Berücksichtigung der nothwendigen Vorsichtsmassregeln kann auf jedem dieser Wege ein reines Wasser gewonnen werden, unter Vernachlässigung derselben kann die in allen drei Fällen vielleicht unmöglich sein. Die meiste Gewähr für Erlangung eines reinen destillirten Wassers bietet die Destillation aus einer besonderen Destillirblase oder die Verdichtung der in einem besonderen Dampfkessel erzeugten Wasserdämpfe, weil diese Apparate der Verunreinigung durch zufällig in dieselben hineingelangende Substanzen viel weniger ausgesetzt sind als der gewöhnliche Dampfapparat.

Im Übrigen aber muss es der Beurtheilung jedes Apotheker's überlassen bleiben, ob er mit seinem Dampfapparate ein den Anforderungen entsprechendes destillirtes Wasser gewinnen kann.

Ausserdem aber ist die gute Beschaffenheit des Destillates auch abhängig von der Art des zur Destillation verwendeten Wassers.

Gewöhnliches Wasser unterscheidet man je nach seinem Herkommen als tellurisches und atmosphärisches. Zu dem ersteren gehören: Quellwasser, Flusswasser, Meerwasser, zu dem anderen Regenwasser, Schneewasser etc. Das Wasser kommt sowohl im Erdboden wie in der Luft mit vielen Stoffen in Berührung, die es in gelöstem oder ungelöstem Zustande mit sich führt. Es ist also leicht erklärlich, dass ein Wasser, wie die Natur es liefert, kein völlig reines ist. Von den Substanzen, welche man in dem tellurischen Wasser antrifft, seien folgende erwähnt: gasartige Stoffe: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas; salzartige, flüchtige oder nichtflüchtige Stoffe: Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, die Carbonate, Sulfate, Silicate und Nitrate des Calcium und Aluminium, ferner Kieselerde, Nitrite, organische Stoffe. Von allen diesen machen besonders Schwefelwasserstoff, die Ammonsalze und dann die organischen Substanzen das Wasser für den pharmazeutischen Gebrauch ungeeignet. Wasser, welches viel Kalksalze gelöst enthält, nennt man im gewöhnlichen Leben hartes Wasser, im Gegensatz zum weichen Wasser, wie Regen- oder Flusswasser, welches keine oder nur wenig Kalksalze enthält und daher nicht wie das harte Wasser Seifenlösungen unter Abscheidung von fettsaurer Kalkerde (Kalkseife) zersetzt.

Das atmosphärische Wasser, z. B. das Regenwasser (*aqua pluvialis*), sieht man gewöhnlich als das reinste natürliche Wasser an. Es enthält ausser atmosphärischem Staube und Spuren von Kalksalzen gewöhnlich Ammon, theils als Carbonat, theils als Nitrat, theils als Nitrit, ausserdem auch organische und organisirte Stoffe, aber doch nur in so geringen Mengen, dass diese Verunreinigungen durch Reagentien schwer nachweisbar sind.

Das Quellwasser (*aqua fontana*), zu welchem auch das Brunnenwasser (*aqua e puteo, Aqua communis*) gehört, enthält gewöhnlich neben freier Kohlensäure viel Kalksalze, weniger kalkhaltig ist das Flusswasser (*aqua fluviatilis*), welches gleichsam als eine Mischung von Regenwasser mit Quellwasser zu betrachten ist, aber in Folge eines grösseren Gehaltes an organischer Substanz und an organisirten Wesen bezüglich der Reinheit dem Quellwasser nachsteht.

Grundwasser nennt man das in grösserer oder geringerer Tiefe unter der Erdoberfläche angesammelte Wasser, welches als durch den Boden gesickertes Regenwasser angesehen werden kann. Dasselbe speist, falls es über einer undurchlässigen Schicht von Thon, Lehm, Mergel etc.) steht, unsere Brunnen und bildet da, wo die undurchlässige Schicht zu Tage tritt, Quellen. Es wird in grossen Mengen zur Wasserversorgung, selbst für Wasserleitungen, herangezogen.

Zur Arzneibereitung schreibt das Arzneibuch fast ausschliesslich die Verwendung von destillirtem Wasser vor; nur in Ausnahmefällen, z. B. zur Darstellung des Kalkwassers, der destillirten Wässer u. a. m. ist die Benutzung von „gewöhnlichem Wasser“ ausdrücklich vorgesehen. Zu diesen vom Arzneibuche vorgesehenen Fällen treten in der Praxis eine Reihe anderer, in

denen sich die Benutzung gewöhnlichen Wassers gar nicht umgehen lässt. — Es ist nun ganz selbstverständlich, dass der Apotheker bemüht sein muss, unter allen Umständen ein möglichst brauchbares „gewöhnliches Wasser“ für solche Zwecke zu beschaffen, indessen ist es geradezu unmöglich, in dieser Hinsicht bestimmte Anforderungen zu stellen, es muss genügen, einige allgemeine Andeutungen zu erhalten:

Schnee- und Regenwasser eignen sich bei längerer Aufbewahrung bestimmt nicht zur pharmazeutischen Verwendung, weil dieselben zu leicht zur Fäulniss neigen.

Harte Wässer wird man — *ceteris paribus* — weniger gern benutzen als weiche, indessen wird es in vielen Gegenden schlechterdings unmöglich sein, weiches Wasser zu beschaffen. — Gefärbte und riechende oder deutlich schmeckende (z. B. schwefelwasserstoff- oder stark eisenhaltige) Wässer wird man bestimmt vom pharmazeutischen Gebrauch auszuschliessen haben. Man wird also zweckmässig an ein im pharmazeutischen Laboratorium zu verwendendes Wasser die nämlichen chemischen und physikalischen (mikroskopischen) Anforderungen stellen, wie an ein gutes Trinkwasser, und ein weicheres Wasser einem härteren vorziehen. — Ausserdem aber steht das destillirte Wasser in Folge der Vervollkommnung der Dampfapparate nicht mehr in der gleichen Werthschätzung wie früher, so dass es jetzt wohl sehr viel häufiger verwendet wird als früher.

Darstellung einer *Aqua destillata purissima*. Das Wasser, welches in die Destillirblase gegeben wird, soll ein reines Brunnenwasser sein, weil dieses in den meisten (nicht in allen) Fällen am wenigsten mit organischen Stoffen und Ammon verunreinigt zu sein pflegt; selten ist aber das Brunnenwasser so rein, dass es durch blosse Destillation sofort ein reines destillirtes Wasser giebt. — Früher begnügte man sich in der Regel damit, das bei der Destillation zuerst übergehende $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ zu beseitigen und fing die alsdann übergehenden Antheile auf in der Annahme, dass mit der ersten Fraktion die Gesammtmenge des Ammoniaks und der Kohlensäure verflüchtigt worden sei. Indessen gelang es auf diese Weise doch nicht so ohne Weiteres, ein wirklich reines Wasser zu erzielen: Ammoniak geht erfahrungsmässig mit den ersten $^4/_5$ des Destillates über, und viele organische Stoffe sind mehr oder weniger flüchtig und können das Destillat bis zum Ende der Destillation verunreinigen. Enthält ein Wasser viel Magnesiumchlorid, so kann das Destillat sogar durch Salzsäure verunreinigt werden.

Um also mit Sicherheit ein reines destillirtes Wasser zu gewinnen, ist es nöthig, zunächst das zu destillirende Wasser auf seine Beschaffenheit zu prüfen und es je nach dem Ausfalle der Prüfung vor der Destillation einer geeigneten Behandlung zu unterwerfen. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

1. Vor allen Dingen ist es wesentlich zu wissen, ob das Wasser Ammon, Chloride und organische Stoffe enthält. Enthält es nur Spuren eines Ammonsalzes, besonders Ammoniumcarbonat und keine Chloride, giebt es also mit Silbernitrat im Verlaufe einer Viertelstunde keine Trübung, so genügt es, dem Wasser zur Bindung des Ammons auf 1 Liter 0,5—1,0 gr Alaun zuzusetzen. Enthält das Wasser zugleich Chloride, so würde der Alaun zwar Ammon binden, indem er in basischen Alaun übergeht, zugleich aber auch Salzsäure aus den gegenwärtigen Chloriden frei machen, und das Destillat würde Spuren Chlorwasserstoff enthalten. Diesem Uebelstande zu begegnen ist ein Zusatz des offizinellen Natriumphosphates (0,66 gr) neben Alaun (1 gr) erforderlich, um zugleich sowohl ein ammonfreies als auch salzsäurefreies destill. Wasser zu erlangen. Das angegebene Verhältniss von 0,66 gr kryst. Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) auf 1 gr Kalialaun ist festzuhalten. Nimmt man nur 0,5 des Phosphats auf 1,0 Alaun, so enthält das Destillat leicht Salzsäure. Man giebt das zu destillirende Wasser, z. B. 100 Liter in die Blase, so dass sie zu $^2/_3$ gefüllt ist, giebt dann je nach der Beschaffenheit des Wassers 50—100 gr Kalialaun, in Wasser (1 Liter) gelöst, hinzu und nach dem Umrühren $^2/_3$ von der Menge des Kalialauns, also 34—35 bis 67—70 gr krystallisirtes Natriumphosphat, ebenfalls in Wasser (0,5 Liter) gelöst, dazu und rührt um.

Man erhitzt alsdann bei offener Blase das Wasser bis zum Aufkochen, lässt es zur Vertreibung von Luft und Kohlensäure, bei offener Blase einige (5) Minuten lang sieden, setzt den Helm auf, destillirt, beseitigt einen kleinen Theil des zuerst übergehenden Antheiles und sammelt das Destillat so lange, bis etwa noch $^1/_{10}$ der in die Blase gegebenen Wassermenge im Rückstande ist.

2. Durch den Alaunzusatz, auch durch das Kochen in offener Blase, werden nur unbedeutende Spuren organischer Substanz für das Destillat unschädlich gemacht. Ist das Wasser reich an organischer Substanz, was man erkennt, wenn 20 ccm des Wassers mit 2 ccm der 0,5 procent. Kaliumhypermanganatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure versetzt, innerhalb zweier Minuten entfärbend wirken, so ist eines der beiden folgenden Verfahren einzuschlagen. Man versetzt 100 Liter Wasser in Glas-Ballons oder Steintöpfen mit einer Lösung von 2,5 gr Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser; nach Verlauf eines halben Tages setzt man 100 gr Kalialaun in Lösung, eine Stunde später 70 gr kryst. Natriumphosphat, ebenfalls in Lösung hinzu, rührt um und nach weiterem Verlauf eines halben Tages, nach welcher Zeit sich ein mehr oder weniger gefärbter Bodensatz gebildet hat, filtrirt man das Wasser direkt in die Blase hinein, kocht nun aber bei offener Blase 10 Minuten hindurch und beginnt dann die Destillation, nachdem man zwischen Helm und Blase ein Stück sehr locker gewebter Leinwand eingelegt hat, um ein Uebers pritzen zu verhindern.

Das Verwerfen des ersten Destillats im Umfange von $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ des Blaseninhaltes bezweckt theils die Beseitigung der Kohlensäure und Luft, welche in dem Wasser gelöst sind, theils die Reinigung des Helmes und des Kühlrohres, welche zwar gereinigt sein müssen, jedoch von Staub nicht absolut frei gehalten werden können.

Zweckmässig ist es, zur Reinigung der inneren Kühlvorrichtung das Kühlfass zu entleeren und nun einige Zeit die heissen Wasserdämpfe durch dieselbe gehen zu lassen.

Das **Gefäss** zum **Auffangen** des destillirenden Wassers muss stets eine reine gläserne Flasche sein, deren Oeffnung nebst Kühlrohransatz wegen des in der Luft schwebenden Staubes mit einem Pfropfen aus reiner Watte verschlossen gehalten wird. Diese Vorlage darf nie durch ein topfförmiges Gefäss ersetzt werden.

Eigenschaften des destill. Wassers. Dieses ist eine völlig flüchtige, farblose, klare, geruch- und geschmacklose, neutrale, unter dem normalen Drucke von 760 mm bei 100° C. siedende Flüssigkeit, welche sich gegen Mercurichlorid, Silbernitrat, Kalkwasser und Kaliumpermanganat völlig indifferent verhält und auf Glas verdunstet keinen, selbst bei 100facher Vergrösserung nicht erkennbaren Rückstand hinterlässt.

Aufbewahrung. Das destillirte Wasser ist in gut und dicht geschlossenen Flaschen aufzubewahren, um es möglichst vor dem Zutritte der Luft, welche nie frei von Kohlensäure, Ammon und Staubtheilen ist, zu schützen. Die Staubtheile enthalten die Keime von Algen und anderen Organismen, welche man im destill. Wasser nach längerer Aufbewahrung nicht selten antrifft. Dienen Korke zum Verschluss, so sind dieselben zuvor durch Maceration in warmem destill. Wasser zu reinigen. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes darf nie unter 0° hinabgehen.

Prüfung. Die Anforderungen des Arzneibuches an das destillirte Wasser sind gegenüber der Pharm. Germ. II. durch Forderung der Indifferenz gegen Kaliumpermanganat verschärft. Man prüft 1. auf Flüchtigkeit. Man verdampft in einer, vor Einfallen von Staub geschützten blanken Platinschale mindestens $^1/_2$ Liter destillirtes Wasser: es darf sich absolut kein Rückstand zeigen. — Diese Probe kann man auch dadurch ersetzen, dass man einige Tropfen Wasser auf einem blanken Uhrglase verdunstet und dann mit dem Mikroskope prüft, ob sich bei 100facher Vergrösserung irgend ein Rückstand erkennen lässt.

2. Abwesenheit von Ammon. 10 ccm des destill. Wassers, mit 5 Tropfen Mercurichloridlösung versetzt, dürfen weder sogleich, noch innerhalb 5 Minuten eine Trübung oder Opalescenz, noch eine Andeutung einer Opalescenz ergeben. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

Mercurichlorid		Ammon		Ammoniumchlorid		Mercuriamidochlorid
$HgCl_2$	+	$2NH_3$	=	NH_4Cl	+	NH_2HgCl

Mercuriamidochlorid oder Mercuriammoniumchlorid ist das als weisser Präcipitat bekannte Präparat.

Schärfer als Mercurichlorid wirkt das Nessler'sche Reagens[1]), von welchem man mehrere Tropfen zu 10 ccm Wasser giebt. Es darf keine gelbe Färbung in Folge Bildung von Mercuriamidojodid-Mercurioxyd, welches braungelb ist, eintreten.

3. Abwesenheit des Chlorwasserstoffs (Salzsäure). Diese Verunreinigung gelangt in das Destillat, wenn das Brunnenwasser Magnesiumchlorid oder Ammoniumchlorid enthält, oder wenn man dem Chlorid enthaltenden Brunnenwasser nur Alaun zusetzt. In der Siedehitze des Wassers werden alsdann die vorerwähnten Chloride unter Abgabe von Chlorwasserstoff zersetzt.

Zu 10 ccm des destill. Wassers setzt man 4—5 Tropfen Silbernitratlösung. Es darf weder sofort, noch im Verlaufe einiger Minuten eine Trübung oder Opalescenz oder eine Andeutung einer Opalescenz entstehen.

4. Abwesenheit der Kohlensäure. Die Mischung mit einem doppelten Volumen klaren Kalkwassers muss anfangs und im Verlaufe einer Minute eine klare und nicht im Geringsten opalisirende Flüssigkeit darstellen.

5. Abwesenheit organischer Stoffe. 100 ccm des Wassers, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, dürfen, 3 Minuten im Sieden erhalten, nicht farblos werden. Eine etwaige Entfärbung kann durch vorhandene organische Substanzen, aber auch durch Salpetrige Säure bedingt sein.

6. Indifferenz gegen blaues und rothes Lackmuspapier.

Verunreinigungen mit metallischen Substanzen werden schon sub 1 erkannt. Eine Prüfung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wäre also überflüssig, wenn sich völlige Flüchtigkeit ergeben hätte. Auch Verunreinigungen mit Salzen würde man sub 1 erkennen.

Anwendung. Der Apotheker ist berechtigt, destillirtes Wasser in allen jenen Fällen zu verwenden und in Anrechnung zu stellen, in welchen etwa vom Arzte vorgeschriebenes gemeines Wasser (Brunnenwasser) eine Zersetzung von Arzneisubstanzen erwarten lässt, also in allen den Fällen, wo Quecksilber-, Silber-, Gold-, Blei- etc. Salze in Wasser zu lösen sind.

Für Augenwasser und subcutane Injektionen sollte nur ein absolut reines, namentlich auch keimfreies Wasser verwendet werden. Man thut gut, für diese Zwecke täglich eine entsprechende Menge in einem Kolben unter Watteverschluss aufzukochen und vorräthig zu halten.

Dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechend sollte der Arzt von der Verordnung des in seiner Beschaffenheit gar nicht zu controlirenden Brunnenwassers überhaupt prinzipiell Abstand nehmen.

Zur Gewinnung von destillirtem Wasser in grösstem Maassstabe, wie sie z. B. für Mineralwasserfabriken nothwendig ist, sind Apparate construirt worden, welche bei möglichst geringem Verbrauch von Brennstoff eine möglichst grosse Menge von reinem, destillirtem Wasser liefern und dabei so zu sagen automatisch arbeiten, da sie, einmal in Gang gebracht, besonderer Wartung nicht bedürfen.

---

[1]) 7,0 Kaliumjodid, gelöst in 70,0 Wasser, versetzt mit soviel Mercurichlorid, als in Lösung übergeht. Ein nicht verschwindender Bodensatz wird durch etwas Kaliumjodid in Lösung übergeführt. Dazu giebt man 20,0 Kali caust. fusum in Wasser gelöst und soviel Wasser, dass 250 gr ausgefüllt werden. Handbuch d. pharm. Praxis I, S. 292.

Aqua Foeniculi.

Fenchelwasser; Aqua Feniculi; Eau de fenouil; Fennel water.

1 Th. gequetschter Fenchel wird mit der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen, davon werden 30 Th. abdestillirt.

Fenchelwasser sei anfangs trübe und werde später klar.

Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Um ein mit ätherischem Oele möglichst gesättigtes Wasser zu erzielen, ist die Anwendung gequetschten Fenchels vorgeschrieben.

Nach früheren Pharmakopoëen wurden von 1 Th. Fenchel nur 20 Th. Fenchelwasser abgezogen. Da sich indessen aus dem letzteren erhebliche Mengen von Fenchelöl unlöslich abschieden, so schrieb schon Pharm. Germ. II. das Abziehen von 30 Th. Fenchelwasser von 1 Th. Fenchel vor. Aber auch unter diesen Umständen bleibt immer noch ein Theil des übergehenden Fenchelöles unausgenutzt. Es empfiehlt sich daher, gerade bei diesem Wasser eine Florentiner Flasche zum Auffangen zu benutzen. Bei einigermaassen lebhaftem Verbrauch von Fenchelwasser kommt man dadurch in die Lage, den ganzen Bedarf an Fenchelöl in ausgezeichneter Qualität selbst zu gewinnen, und da das Destillat selbst bei Anwendung der Florentiner Flasche doch niemals klar ausfällt, so enthält es immer noch einen Ueberschuss von ätherischem Oel, welches vor dem Einfüllen des Fenchelwassers in die Standgefässe durch Filtration (nach vorausgegangenem Erwärmen auf 30° und Durchschüttteln) zu trennen ist.

Die Angabe des Arzneibuches, Fenchelwasser sei anfangs trübe und werde später klar, ist dahin zu verstehen, dass das Fenchelwasser zunächst eine grosse Menge Fenchelöl in Suspension enthält, welches sich allmählich unter Klarwerden des Wassers krystallinisch abscheidet.

Aqua Menthae piperitae.

Pfefferminzwasser; Aqua Menthae; Eau de Menthe poivrée; Water of peppermint; Peppermint water.

1 Th. grob zerschnittene Pfefferminzblätter wird mit der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen, dann werden 10 Th. abdestillirt.

Pfefferminzwasser sei etwas trübe.

Die Dampfdestillation liefert bei diesem Wasser unbedingt ein besseres Präparat, als die direkte Destillation aus der Blase. Wo ein geeigneter Dampfapparat nicht zur Verfügung steht, kann man die Destillation sehr zweckmässig, auch aus einer Destillirblase mit zinnernem Einsatzgefässe vornehmen.

Da das Destillat in der Regel gleichfalls mehr ätherisches Pfefferminzöl enthält, als in Lösung gehalten werden kann, so lässt sich auch hier die „Florentiner Flasche“ mit Vortheil anwenden.

Der hier in Lösung befindliche Theil des Pfefferminzöles ist das Menthol, während der andere wenig riechende und schmeckende Theil, das Menthén, in Wasser kaum löslich ist und sich gewöhnlich beim Aufbewahren des Wassers an der Oberfläche desselben ansammelt.

Ein sehr gut schmeckendes und riechendes Pfefferminzwasser lässt sich auch durch Schütteln von 10 Tropfen bestem Pfefferminzöl mit 1 Liter lauwarmen Wassers und darauf folgende Filtration gewinnen; doch ist dasselbe nach dem Arzneibuche nicht zulässig.

Wenn nur *Aqua Menthae* verordnet ist, so ist stets *Aqua Menthae piperitae* abzugeben.

Aqua Picis.

Theerwasser; Aqua picea; Eau de goudron; Tar-water.

1 Th. Theer wird mit 3 Th. grob gepulvertem Bimstein, welcher vorher mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet wurde, gemischt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Von dieser Mischung werden 2 Th. mit 5 Th. Wasser 5 Minuten lang geschüttelt und dann filtrirt.

Theerwasser sei klar, gelblich bis bräunlich gelb und besitze den Geruch und Geschmack des Theeres. — Es werde entweder bei jedesmaligem Bedarfe frisch bereitet oder doch nur für kurze Zeit vorräthig gehalten.

Geschichtliches. Das Theerwasser wurde im Jahre 1744 von Dr. George Berkeley, Bischof von Cloyne, als Antisepticum und auch als ein gegen Schwindsucht, Skorbut, Asthma etc. helfendes Mittel in den Arzneischatz eingeführt.

Darstellung. Die Pharm. Germ. I. liess den Holztheer mit der 10-fachen Menge heissem Wasser übergiessen, 2 Tage maceriren und dann decanthiren. Pharm. Germ. II schloss sich den in Frankreich üblichen Methoden an, modificirte dieselben aber in einer sehr praktischen Weise. Diese Vorschrift ist unverändert in das Arzneibuch übergegangen. Magnes-Lahens liess Theer mit Sand mischen. Nach einer anderen Vorschrift lässt man 1 Th. Holztheer mit 2 Th. Sägespänen aus Fichtenholz mischen und die Mischung mit Wasser 24 Stunden unter bisweiligem Umschütteln maceriren.

Das Arzneibuch lässt eine Mischung aus 3 Th. gepulvertem, mit Wasser ausgewaschenem und dann getrocknetem Bimstein mit 1 Th. Fichtenholztheer mischen, also ein *Pulvis piceus* s. *piceatus* s. *Massa cum Pice liquida* herstellen. Da es auch künstlichen Bimstein giebt, so ist darauf zu sehen, dass man nur den natürlichen verwendet. Er darf mit verdünnter (5 proc.) Salzsäure übergossen nicht hörbar oder sichtlich aufbrausen.

Das Auswaschen des Bimsteins geschieht, um lösliche Substanzen (Alkalien) auszuziehen, welche andernfalls mit den Bestandtheilen des Holztheers in Reaktion treten könnten.

Das Mischen des grobgepulverten Bimsteins mit dem Holztheer nimmt man zweckmässig in einem Mörser oder in einer Schale aus Porzellan vor. Die einem feuchten braunen Pulver gleichende Mischung bewahrt man unter der Bezeichnung *Massa ad aquam Picis* in einem Glasgefässe mit weiter Oeffnung auf.

Der Theer, welchen das Arzneibuch als *Pix liquida* vorschreibt, weicht in seiner quantitativen Zusammensetzung von dem früher bevorzugten Buchenholztheer ab und ist von dem Steinkohlentheer auch qualitativ verschieden. Von den Bestandtheilen des

Holztheers (s. *Pix liquida*) werden durch das Ausziehen mit Wasser besonders Methylalkohol und Essigsäure, ferner die phenolartigen Substanzen in Lösung gebracht.

Das wiederholt empfohlene Verfahren, den Holztheer — ähnlich wie das Calciumhydroxyd bei der Bereitung des Kalkwassers — zunächst durch einmaliges Ausziehen mit Wasser zu reinigen, ist von dem Arzneibuche nicht berücksichtigt worden. Die Vorschrift, destillirtes Wasser zum Ausziehen der Theer-Bimsteinmischung anzuwenden, ist gegeben worden, weil man beobachtet hat, dass mit gewöhnlichem Wasser bereitetes Theerwasser sehr bald verdirbt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Theer-Bimsteinmischung beim Filtriren stets etwas Theerwasser zurückhält, halte man sich bei Verordnung bestimmter Mengen an nachstehende Verhältnisse:

Es sind zur Darstellung erforderlich

Aq. Picis	Pulvis piceatus	Aq. dest.	Aq. Picis	Pulvis piceatus	Aq. dest.
50,0 g	26,0 g	65,0 g	500,0 g	240,0 g	600,0 g
80,0 g	42,0 g	105,0 g	550,0 g	268,0 g	670,0 g
120,0 g	64,0 g	160,0 g	600,0 g	300,0 g	750,0 g
150,0 g	80,0 g	200,0 g	650,0 g	324,0 g	810,0 g
180,0 g	92,0 g	230,0 g	700,0 g	352,0 g	880,0 g
200,0 g	100,0 g	250,0 g	750,0 g	380,0 g	950,0 g
220,0 g	110,0 g	275,0 g	800,0 g	410,0 g	1025,0 g
240,0 g	120,0 g	300,0 g	850,0 g	440,0 g	1100,0 g
250,0 g	124,0 g	310,0 g	900,0 g	472,0 g	1180,0 g
280,0 g	138,0 g	345,0 g	950,0 g	500,0 g	1250,0 g
300,0 g	146,0 g	365,0 g	1000,0 g	530,0 g	1325,0 g
350,0 g	170,0 g	425,0 g	1100,0 g	580,0 g	1450,0 g
400,0 g	192,0 g	480,0 g	1500,0 g	760,0 g	1900,0 g
450,0 g	216,0 g	540,0 g	2000,0 g	1100,0 g	2750,0 g

Eigenschaften. Das Theerwasser ist frisch bereitet eine fast oder vollkommen klare, schwach gelbliche bis bräunlich-gelbliche Flüssigkeit mit dem rauchartigen Geruche und Geschmacke des Theers, von schwach saurer Reaction. Von den bekannteren Bestandtheilen des Holztheers hält es in Lösung: Essigsäure, Methylalkohol, Kresol, Guajacol, Kresylalkohol, Phlorol, bez. Xylenole, Brenzcatechin, Pyrogallol, Picamar (d. i. Propylpyrogalloldimethyläther) u. a. m.

Das Theerwasser zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten: Silbernitrat bewirkt eine weisse Trübung und beim Aufkochen tritt Reduktion ein. Auf Aurichlorid wirkt das Wasser schon in der Kälte, auf alkalische Kupferlösung erst in der Siedehitze reducirend. Bleiacetat erzeugt keine, oder eine nur schwache Trübung. Verdünnte Ferrichloridlösung färbt grünbraun oder gelbbraun, beim Aufkochen dunkler braun. Mercurichlorid bewirkt keine Trübung, die Flüssigkeit wird aber beim Aufkochen gelb, und auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entsteht ein grauer Niederschlag. Aetznatron färbt das Wasser gelb, beim Aufkochen braungelb.

Aufbewahrung. Das Arzneibuch empfiehlt, das Theerwasser jedesmal frisch zu bereiten oder doch nur für kurze Zeit vorräthig zu halten. Mit anderen Worten: Wird Theerwasser nur gelegentlich einmal verordnet oder gefordert, so bereite man es jedesmal frisch, was — wenn die Theer-Bimsteinmischung vorräthig ist — keine besonderen Schwierigkeiten verursacht. Wird es dagegen häufiger, besonders im Handverkaufe, verlangt, so kann es für einige Zeit, z. B. für 14 Tage, vorräthig gehalten werden. Man bewahrt es alsdann zweckmässig in völlig gefüllten Brunnenflaschen von dunklem Glase an einem kühlen Orte auf. Als verdorben ist das Theerwasser dann anzusehen, wenn es Flocken absetzt und einen unangenehmen Geruch annimmt, der von dem kräftigen Theergeruch völlig verschieden ist.

Wirkung und Anwendung. Theerwasser wirkt gährungs- und fäulnisswidrig. Man benutzt es äusserlich als Verbandwasser bei schlecht eiternden, jauchigen Wunden und Geschwüren und als Waschwasser bei Hautkrankheiten. Innerlich esslöffel- bis tassenweise bei chronischen Katarrhen der Respirations- und Urogenitalorgane, der Magen- und Darmschleimhaut, bei putrider Bronchitis, auch bei Phthisis. Als Geschmackscorrigens dient *Sirupus Balsami Peruviani* oder *Elaeosaccharum Vanillae.*

Die Palmieri'schen *Guttae lithonthripticae* sind eine Abkochung von 1 Th. Schwefelblumen mit 15 Th. Theerwasser (Dosis 15 Tropfen), gerühmt gegen Nierensteinkolik. Man giebt sie auch zu 3—5 Theelöffel mit Wasser verdünnt den Tag über.

Der Guyot'sche *Liqueur de goudron concentré* stellt ein concentrirtes Theerwasser dar und wird zum Gebrauch mit einem Mehrfachen Wasser verdünnt. Zur Darstellung desselben werden 10 kg Birkentheer mit 20 kg Wasser und 1 kg krystallisirtem Natriumcarbonat gemischt, der Destillation unterworfen, um die flüchtigen Theerbestandtheile zu sammeln. Den Rückstand in der Destillirblase behandelt man noch mit soviel Wasser, dass dieses 50 Liter beträgt, lässt absetzen, decanthirt, vermischt die Flüssigkeit mit dem zuerst gesammelten Destillat, lässt einige Tage zum Absetzen stehen und filtrirt.

Der Freysinge'sche Liquor ist aus 1 Th. gewaschenem Theer und 100 Th. Wasser bereitet.

Aqua Plumbi.

Bleiwasser; Kühlwasser (Gulard's oder Goulard's Wasser); Aqua plumbica s. saturnina; Aqua Gulardi s. Goulardi; Lotio plumbea; Eau de Saturne; Eau blanche; Eau végéto-minérale (Eau de Goulard); Lotion de sousacétate de plomb; Lead-water; Cooling-water.

1 Th. Bleiessig wird mit 49 Th. Wasser gemischt. Bleiwasser sei etwas trübe. Vor der Abgabe werde es umgeschüttelt.

Geschichtliches. Erst im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts führte sich das Bleiwasser als äusserliches Mittel ein. Anfangs löste man Bleizucker in Wasser und im zweiten Decennium dieses Jahrhunderts wurde es, aus Bleiessig und Wasser gemischt, in Frankreich als Goulard'sches Wasser (eine Mischung aus 1 Th. Bleiessig, 4 Th. Weingeist und 300 bis 400 Th. Wasser) eingeführt.

Darstellung. Benutzt man zur Bereitung dieser einfachen Mischung ein von Kohlensäure bez. Ammoncarbonat freies (destillirtes) Wasser, so ist das Bleiwasser zunächst fast klar oder doch nur sehr schwach opalisirend. Beim Stehen wird es allmählich, selbst in gut verkorkter Flasche, trübe, bei genügendem Luftzutritt wird es sehr schnell milchig. Der in der Ruhe sich abscheidende Bodensatz besteht aus basischem Bleicarbonat.

Für Recepturzwecke empfiehlt es sich, das Bleiwasser jedesmal frisch zu mischen, für den Handverkauf halte man nicht zu grosse Mengen vorräthig, denn ein stark getrübtes Bleiwasser ist weniger wirksam als ein nur schwach getrübtes. Vor der Abgabe ist ein etwa vorhandener Bodensatz durch Umschütteln möglichst gleichmässig in der Flüssigkeit zu vertheilen.

Eigenschaften. Das Bleiwasser ist geschüttelt eine etwas trübe, weissliche, in dicker Schicht milchige Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Essigsäure klar und farblos wird und alsdann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, auf Zusatz von Kaliumchromat einen gelben Niederschlag von Bleichromat giebt. Beide Niederschläge lösen sich in Natronlauge auf.

Aufbewahrung. Trotzdem sich die giftigen Eigenschaften des Bleiwassers nicht ableugnen lassen, sind besondere Vorsichtsmassregeln nicht vorgeschrieben, wohl aus dem Grunde, weil dieses Präparat schon an sich ein charakteristisches Aussehen hat. Um das Ausfallen von basischem Bleicarbonat möglichst zu verzögern, achte man

auf sorgfältigen Verschluss der Gefässe. Insbesondere halte man darauf, dass Hals und Stopfen der Standgefässe nicht zu selten von anhaftendem Bleisubcarbonat (durch Salpetersäure oder Essigsäure) befreit werden.

Vorsicht! Man hüte sich, Bleiwasser in Trinkgefässen (Tassen, Töpfen, Bierflaschen u. s. w.) abzugeben und klebe stets die Signatur „Aeusserlich“ an.

Wirkung und Anwendung. Bleiwasser wirkt auf Grund seines Gehaltes an Bleisubacetat auf Wunden, auf Haut und Schleimhäuten Niederschläge von Bleialbuminat und ähnlichen Verbindungen erzeugend, ferner entzündungswidrig und sekretionsbeschränkend.

Man benutzt es nur äusserlich zu kühlenden, entzündungsherabsetzenden, sekretionsbeschränkenden Umschlägen in ausgedehnter Weise. Durch Resorption kann leicht Bleivergiftung eintreten. Man warne stillende Frauen, welche Bleiwasser bei wunden Brustwarzen benutzen wollen, vor dieser gefährlichen Anwendung, da der Säugling alsdann leicht eine Bleivergiftung sich zuziehen kann.

Zur Herstellung von Bleiwasser auf Märschen etc. (z. B. für die Expeditionen von Wissmann u. a.) hat B. Fischer krystallisirtes Bleisubacetat in comprimirter Form vorgeschlagen, welche sich sehr gut bewährt hat. S. auch *Liquor Plumbi subacetici.*

Obgleich das Arzneibuch im Gegensatze zur Pharm. Germ. II. dies nicht ausdrücklich vorschreibt, so dürfte wie bisher *Aqua Plumbi* abzugeben sein, wenn *Aqua Plumbi Goulardi* verordnet ist.

Aqua Rosae.

Rosenwasser; Aqua Rosarum; Eau destillée de rose; Rose-water.

Vier Tropfen Rosenöl werden mit einem Liter lauwarmem Wasser einige Zeit geschüttelt, und die Mischung filtrirt. Rosenwasser sei klar.

Das Rosenwasser gehört zu denjenigen aromatischen Wässern, welche durch direktes Anschütteln mit ätherischem Oele in vorzüglicherer Qualität erhalten werden als durch Destillation des Vegetabils, insofern wenigstens die bei uns gewöhnlich wachsenden Rosen zu dieser Darstellung in Betracht kommen.

Das bei der Darstellung benutzte Wasser muss so warm sein, dass das Rosenöl im geschmolzenen Zustande verbleibt und während dieses Zustandes die Durchschüttelung geschehen kann. Nur der flüssige Theil des Oeles, das sog. Rosol, geht in vollständige Lösung über, der leicht erstarrende, fast geruchlose, Rosén genannte Kohlenwasserstoff wird nicht gelöst und durch die Filtration, welche nur nach dem völligen Erkalten des Wassers vorzunehmen ist, beseitigt.

Das Arzneibuch lässt ein ziemlich gesättigtes Wasser herstellen, denn von gutem Rosenöl genügen 2 Tropfen auf 1 Liter warmes Wasser. Nimmt man das Filter von der Darstellung nach dem Arzneibuch, schüttelt es nochmals mit 500 ccm warmem Wasser und filtrirt nach dem Erkalten, so hat man immer noch ein angenehm riechendes Rosenwasser, zum Besprengen des Fussbodens der Wohnzimmer verwendbar.

Die Güte des Rosenwassers wird nach dem Geruch geschätzt. Ein vorzügliches Rosenwasser ist auch das von Schimmel & Co. bei der Destillation des deutschen Rosenöls als Nebenprodukt gewonnene.

Argentum foliatum.

Blattsilber; Argent en feuilles; Argent lamelliforme; Leaf-silver.

Zarte Blättchen von reinem Silberglanze, in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich, in welcher durch Salzsäure ein weisser, käsiger, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniakflüssigkeit leicht löslicher Niederschlag erzeugt wird.

Geschichtliches. Die Goldschlägerei, d. h. die Kunst, die Edelmetalle und Kupferlegirungen in äusserst dünne Blättchen zu verwandeln, scheint schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein, denn man hat bei ihnen die Reste mit Blattgold und Blattsilber hergestellter Beläge aufgefunden. Die alten Griechen schmückten ihre Skulpturwerke mit Blattmetall. Nach Plinius gingen die Römer nach der Zerstörung Carthagos (145 v. Chr.) daran, in den Palästen und Tempeln mit Blattgold und Blattsilber Verzierungen zu belegen, ebenso an den Decken der Wohngemächer und Vestibula. Nach Plinius verstand man es, eine Unze Gold zu 750 Blättern auszuschlagen, von denen jedes 70 bis 80 qcm gross war. Heute macht man das Blattmetall wohl dreimal dünner als in der alten Zeit.

Die bedeutendsten und zahlreichsten Metallschlägereien bestehen z. Z. in Fürth. Das Silber wird dort meist in reinster Beschaffenheit angewendet, weil sich ein unreines Silber weniger leicht in dünne Blättchen überführen lässt.

Darstellung. Reines Silber wird in Form von Platten gebracht, mit Walzen, dann mit dem Hammer und hierauf wieder mit Walzen und zwar zwischen Pergament, schliesslich zwischen Goldschlägerhäutchen (Goldschlägerhaut nennt man die vom Fett befreite Oberhaut vom Blinddarm des Rindes, das „Buch“ des Rindes) bearbeitet, bis das Silberblatt eine Dicke von $^1/_{4500}$ mm aufweist. Das feine Blattgold wird bis zu einer Dicke von $^1/_{9000}$ mm gebracht. Gold ist das dehnbarste Metall, und ihm zunächst steht in dieser Eigenschaft das Silber. Da das Silber bei einem Gehalt an anderen Metallen weniger Dehnsamkeit besitzt und das Blattsilber meist nach der Grösse der Blätter bezahlt wird, so liegt es im Interesse des Arbeiters, nur das reine Silber zu Blättern zu verarbeiten.

Silberschaum nennt man das in Blättchen ausgewalzte Zinn, Blattzinn, welches sich in Salpetersäure nicht klar löst, auch erheblich dicker ist als Blattsilber.

In den Handel gelangt das Blattsilber entweder in quadratischen Blättern, welche zwischen Papier eingelegt sind und nach der Anzahl und Grösse der Blätter bezahlt werden oder in Form von Fragmenten, welche bei dem Schneiden dieser Blätter als Abfall sich ergeben und nach dem Gewichte bezahlt werden.

Prüfung. Die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches sind wohl geeignet, grobe Verunreinigungen des Blattsilbers, nicht aber kleine Mengen fremder Metalle mit Sicherheit zu erkennen. Das Arzneibuch giebt an: zarte Blättchen von reinem Silberglanze, in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich. Ein unlöslicher Rückstand würde auf Zinn oder Antimon hinweisen, welche beim Behandeln mit Salpetersäure in Metazinnsäure bez. Metaantimonsäure (SnO_3H_2 bez. SbO_3H_2) übergehen. Eine bläuliche Färbung der Lösung würde auf Kupfer hinweisen, doch würden sich bei dieser einfachen Probe 1 bis 2 Proc. Kupfer der Wahrnehmung entziehen.

In der salpetersauren Flüssigkeit entsteht durch Salzsäure ein weisser käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist. Es wäre zweckmässig gewesen, darauf aufmerksam zu machen, dass die ammoniakalische Lösung klar sein müsse (eine Trübung könnte von Wismuthhydroxyd herrühren) und nur schwach bläulich gefärbt sein dürfe.

Anwendung. Blattsilber findet Verwendung zum Versilbern von Pillen und Pastillen. Es empfiehlt sich, für den ersten Zweck die Abfälle von der Blattsilberdarstellung anzuschaffen. Die Versilberung der Pillen wird in aus zwei Kugelhälften bestehenden Kapseln aus Horn, Hartgummi, Holz oder Holz mit Porzellaneinlage ausgeführt. Die zu versilbernden Pillen müssen aus einer derben Masse angestossen sein und werden zweckmässig ohne Benutzung eines Conspergirpulvers ausgerollt und fertig gemacht. Pillen, welche trotzdem das Blattsilber nicht annehmen, stellt man entweder für kurze Zeit in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum, oder man befeuchtet sie mit etwas dünnem Gummischleim. Tabletten versilbert man, indem man die fertig ausgerollten Platten etwas übertrocknet, sodann mit dünnem Gummischleim anfeuchtet und alsdann mit Silber in ganzen Blättern belegt.

Pillen, welche Schwefel und gewisse Schwefelverbindungen, z. B. *Sulfur*, *Hydrargyrum sulfuratum*, *Stibium sulfuratum aurantiacum* oder *rubrum*, oder *Asa foetida* enthalten, sollte man überhaupt nicht versilbern, weil der Silberüberzug bald braun- und schwarzfleckig wird durch Bildung von Silbersulfid.

Argentum nitricum.

Silbernitrat; Silbersalpeter; salpetersaures Silber; Höllenstein; Argentum nitricum fusum; Nitras argenticus; Lapis infernalis; Causticum lunare; Nitrate d'argent; Azotate d'argent (fondu); Azotate lunaire; Pierre infernale; Nitrate of silver (in rods); Lunar caustic; Infernal-stone.

Weisse, glänzende oder grauweisse, schmelzbare Stäbchen mit krystallinisch strahligem Bruche, in 0,6 Theilen Wasser, in etwa 10 Theilen Weingeist und in einer genügenden Menge Ammoniakflüssigkeit klar und farblos löslich. Die wässerige Lösung ist neutral; Salzsäure fällt daraus weisse Flocken, welche sich leicht in Ammoniakflüssigkeit lösen, dagegen in Salpetersäure unlöslich sind.

1 Raumtheil der wässerigen Lösung (1 = 10) darf sich nach dem Vermischen mit 4 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Sieden nicht trüben. Wird 1 Theil der gleichen Lösung mit Salzsäure ausgefällt, so muss ein Filtrat erhalten werden, welches beim Verdampfen einen Rückstand nicht giebt.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,03 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

Geschichtliches. Die Darstellung einer Silbernitratlösung scheint schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein, denn man hat auf Zeugstoffen, mit denen Mumien umhüllt sind, Schriftzeichen angetroffen, welche unverkennbar mit einer Silberlösung gemacht wurden. Der arabische Chemiker Geber (im 8. Jahrh.) kannte bereits den krystallisirten Silbersalpeter, das geschmolzene Silbernitrat jedoch wird als Höllenstein zuerst gegen Ende des 16. Jahrh. von Angelus Sila aus Vicenza erwähnt, welcher die medizinischen Chemiker auf dieses Salz aufmerksam machte. Robert Boyle (geb. 1626, gest. 1691) gebrauchte das Silbernitrat gegen Wassersucht, daher dieses Silbersalz auch den Namen *Argentum hydragogum Boylii* oder kurz *Hydragogum Boylii* erhielt.

Unter Silbersalpeter ist nur das krystallisirte Silbernitrat zu verstehen; der Name Höllenstein kommt streng genommen nur dem geschmolzenen Silbernitrat zu; dagegen lässt es der Name Silbernitrat zweifelhaft, ob die krystallisirte oder geschmolzene Form gemeint ist.

Darstellung. Löst man reines Silber in reiner chlorfreier Salpetersäure auf, so erhält man durch Eindunsten einer solchen Lösung allerdings Krystalle von Silbernitrat, welche frei von anderen Metallen sind. Aber es ist schwierig, diese Krystalle völlig neutral zu erhalten, weil sie stets etwas salpetersäurehaltige Mutterlauge einschliessen. Die Beseitigung der freien Salpetersäure gelingt jedoch durch Schmelzen der Silbernitratkrystalle. Dies ist der Grund, weshalb das geschmolzene Silbernitrat auch von den Chemikern (welche sonst alles Krystallisirte bevorzugen) dem krystallisirten Silbernitrat vorgezogen wird. Gegenwärtig gewinnt man neutrales krystallisirtes Silbernitrat dadurch, dass man geschmolzenes Silbernitrat (Höllenstein) in Wasser löst und zur Krystallisation bringt.

Geschmolzenes Silbernitrat erzeugte man früher in der Weise, dass man zunächst Krystalle von Silbernitrat herstellte und diese dem Schmelzprozess unterwarf. Gegenwärtig stellt man nicht mehr Krystalle dar, sondern dampft die völlig reinen, d. h. nur Silbernitrat enthaltenden Lösungen direkt zur Trockne und unterwirft den Salzrückstand dem Schmelzprozess.

Das krystallisirte Silbernitrat bildet geruch- und farblose, bitter, ätzend und metallisch schmeckende, durchsichtige, tafelförmige, zuweilen blättrige Krystalle, dem zwei- und zweigliedrigen oder rhombischen Krystallsysteme angehörend, meist mit Combinationen eines Rhombenoktaëders (*o*) und eines rhombischen Prismas (*p*) mit der Endfläche (*e*), welche letztere die tafelförmige Gestalt bedingt. Die Krystalle sind in gleichviel kaltem Wasser, in 11 Th. Weingeist, schwerer in Aether löslich. Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre schmelzen sie leicht, stossen dann unter Funkensprühen gelbe Dämpfe aus und zuletzt hinterbleibt ein netzartiger, metallisch glänzender Ueberzug, welcher bei stärkerer Erhitzung zu einem Silberkorne zusammenfliesst.

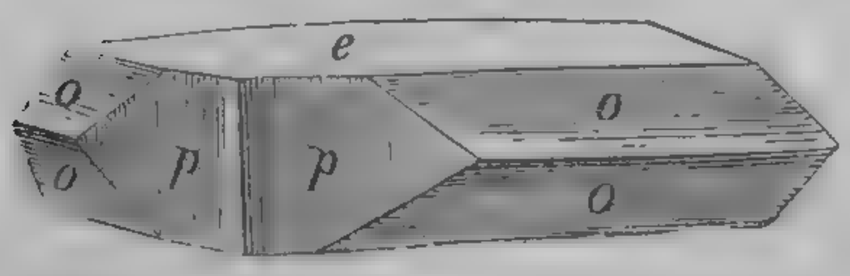


Fig. 76. Silbernitrat-Krystall.

Zur **Darstellung** des geschmolzenen Silbernitrates (Höllenstein), welche in grossem Umfange fabrikmässig erfolgt, geht man nicht von reinem Silber aus, vielmehr benutzt man von anhaftenden Unreinigkeiten (Schmutz, Fett etc.) durch Kochen mit Natronlauge oder Soda gereinigtes Werksilber, aus welchem man in geeigneter Weise eine reine Silbernitratlösung gewinnen kann. Als allgemein gültig lassen sich folgende Regeln aufstellen:

Zu allen Operationen ist stets destillirtes Wasser zu verwenden: das Einfallen von Staub ist nach Möglichkeit zu verhüten; Filtrationen durch Papier sind nur für Lösungen angängig, welche nicht mehr als 25 Proc. Silbernitrat enthalten. Concentrirtere Lösungen müssen durch Decanthiren oder durch Filtration mittels Glaswolle, welche vorher mit Salpetersäure ausgewaschen wurde, geklärt werden.

Je nach der Art des zur Verarbeitung vorliegenden Silbers hat man folgende Fälle zu unterscheiden:

Darstellung aus reinem Silber. Man bringt in einen Glaskolben eine gewogene Menge Silber und übergiesst dieselbe mit der nöthigen Menge Salpetersäure. Da die Reaktion im Sinne der nachfolgenden Gleichung erfolgt:

$$\underset{324}{3\,Ag} + \underset{252}{4\,H\,NO_3} = 3\,Ag\,NO_3 + 2\,H_2O + NO$$

so erfordern 10 Th. Silber

$$324 : 252 = 10 : x \qquad x = 7{,}7$$

rund 8 Th. wasserfreie Salpetersäure oder $4 \times 8 = 32$ Th. der offizinellen 25procentigen Salpetersäure. In den Kolben, welcher nur etwa bis zu $^1/_3$ seines Rauminhaltes mit dem Silber und der Salpetersäure angefüllt sein soll, setzt man einen kleinen Trichter ein, um kleine Mengen von den entwickelten Dämpfen mechanisch fortgerissener Silbernitratlösung abzufangen. Schon bei mittlerer Temperatur erfolgt die im Sinne obiger Gleichung sich vollziehende Einwirkung der Salpetersäure auf das Silber. Es tritt eine Gasentwickelung ein und der Kolben erfüllt sich mit düsteren Dämpfen von Stickstoffdioxyd, NO_2. Nach obiger Gleichung wird zunächst farbloses Stickoxyd, NO, gebildet, welches sich mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd verbindet. $NO + O = NO_2$. Wenn die Gasentwicklung nachlässt, so kann man die Reaktion durch gelindes Anwärmen auf dem Sandbade oder Wasserbade unterstützen. Das Auflösen ist unter einem gutwirkenden Abzuge vorzunehmen, da das Einathmen der Dämpfe des Stickstoffdioxydes sehr schädlich ist.

Die erzielte Lösung von Silbernitrat dampft man alsdann im Sandbade ab, und zwar gegen das Ende des Abdampfens, wenn sich ein Salzhäutchen bildet unter Umrühren mit einem Glasstabe. Die rückständige Salzmasse wird, um Feuchtigkeit und freie Salpetersäure völlig zu entfernen, bis zum Schmelzen erhitzt.

10 Th. Silber sollen theoretisch 15,74 Th. Silbernitrat geben; in der Praxis erhält man nur etwa 15,6 Th., weil kleine Verluste unvermeidlich sind.

II. **Darstellung aus Silberlegirungen.** Hierbei hat man zweckmässig zwei Fälle zu unterscheiden.

a) **Die Legirung enthält weniger als 10 Proc. Kupfer.**

Man verfährt zunächst in der nämlichen Weise wie bei I (Darstellung aus reinem Silber) angegeben und erzielt eine Lösung (ein unlöslicher Rückstand würde auf Gold zu prüfen sein), welche Cuprinitrat und Silbernitrat (und vielleicht kleine Mengen von Wismuth- und Bleinitrat) enthält. Diese Lösung verdampft man zunächst zur Trockne.

um den vorhandenen Ueberschuss von Salpetersäure nach Möglichkeit zu entfernen. Den Salzrückstand nimmt man mit Wasser auf und erhitzt die Lösung mit einer hinreichenden Menge von Silberoxyd[1]). Durch das letztere werden Kupfernitrat und Wismuthnitrat in Form von Hydroxyden bez. Oxyden vollständig (Blei nur unvollständig) gefällt.

$$Cu(NO_3)_2 + Ag_2O = 2AgNO_3 + CuO.$$

Sobald die filtrirte Lösung mit Ammoniakflüssigkeit keine Blaufärbung, oder mit Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag (keinen röthlich gefärbten) giebt, ist die Silbernitratlösung kupferfrei und kann nach dem Filtriren eingedampft werden.

Zur Bereitung des für dieses Verfahren nothwendigen Silberoxydes fällt man eine Lösung von reinem Silbernitrat mit Natronlauge[2]) und wäscht den Niederschlag so lange mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man kann auch die Kupfer- und Silbernitrat enthaltende Flüssigkeit in zwei ungleiche Theile theilen (die Art der Theilung richtet sich nach dem Verhältniss, in welchem Cu und Ag anwesend sind); den einen (kleineren) Theil versetzt man in der Siedehitze mit Natronlauge und benutzt das ausgewaschene Gemenge von Silberoxyd und Kupferoxyd zum Fällen des Kupfernitrates. Dass das beigemengte Kupferoxyd auf die ganze Fällung ohne Einfluss ist, leuchtet ein, denn auch bei der Fällung mit reinem Silberoxyd entsteht Kupferoxyd, und es muss sich gleich bleiben, ob die Menge des letzteren eine etwas grössere oder geringere ist.

b) **Die Legirung enthält mehr als 10% Kupfer.** In diesem Falle beseitigt man die Hauptmenge des Kupfers zunächst nach folgendem Verfahren: Man löst die Legirung in Salpetersäure, dampft die Lösung der Nitrate zur Trockne und erhitzt alsdann den trockenen Salzrückstand bis zu dunkler Rothgluth, d. h. auf etwa 240°. Bei dieser Temperatur wird das Kupfernitrat in Kupferoxyd und Stickstoffoxyde zerlegt, das Silbernitrat bleibt unzersetzt, höchstens werden kleine Mengen in Silbernitrit verwandelt. $Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_3 + O_2$. Wenn die Masse ruhig fliesst, so lässt man sie erkalten und zieht den Glührückstand mit Wasser aus. Wenn man richtig operirt hat, so bleibt das gebildete Kupferoxyd als unlöslicher Rückstand und Silbernitrat geht in Lösung.

Diese Methode hat folgende Mängel. Zunächst gelingt es bei kupferreichem Silber in der Regel nicht, eine völlige Scheidung des Silbers zu erzielen. Alsdann aber setzt sie einige Erfahrung voraus. Erhitzt man zu kurze Zeit, so bleibt etwas Kupfernitrat unzersetzt, erhitzt man zu lange Zeit, so bildet sich Silbernitrit, welches ein frühes Grauwerden des Silbernitrats verursacht. Das Silbernitrit lässt sich durch Eindampfen mit Salpetersäure in Silbernitrat verwandeln, überdies säuert man die das Silbernitrat enthaltende Flüssigkeit nach dem Filtriren ohnehin vor dem Eindampfen mit Salpetersäure an. — Ist noch etwas Kupfernitrat in der Lösung vorhanden, so entfernt man dieses nach a) durch Fällen mit Silberoxyd. Da das ausgefällte Kupferoxyd in der Regel etwas Silber enthält, so löst man es in verdünnter Schwefelsäure und sammelt das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Silber.

c) Bleihaltiges Silber (von Löthungen herrührend) lässt sich auf diesem Wege vom Blei nicht sicher befreien. Es bleibt nichts anderes übrig, als dasselbe in Salpetersäure zu lösen, aus der Lösung das Silber durch Salzsäure als Silberchlorid zu fällen, dieses nach dem Auswaschen zu metallischem Silber zu reduciren und letzteres in Silbernitrat überzuführen.

Abfälle aus der Silbernitratdarstellung. Im Laboratorium hält man sich zweckmässig ein hafenähnliches, verdünnte Salzsäure enthaltendes Glasgefäss, um in dasselbe die silberhaltigen Flüssigkeiten aus den Prüfungen zu giessen und das sich darin ansammelnde Silberchlorid aufzubewahren. Alle Filter ferner, durch welche Silberlösung gegossen wurde, werden gesammelt und eingeäschert, die Aschentheile in Salpetersäure gelöst und die Lösung in jenes Gefäss eingegossen. Die Kupferoxydniederschläge und Bodensätze aus der Bereitung des Silbernitrats digerirt man in verdünnter roher Salzsäure, welche das Kupferoxyd löst und das darin noch vorhandene Silber als Chlor-

---

[1]) Man beachte (cf. *Calcium phosphoricum*. *Zinc. chloratum* u. a.), dass man, so oft es nur irgend angeht, das Prinzip verfolgt, aus Salzlösungen fremde Metallsalze durch das Oxyd bez. Oxydhydrat des in der Hauptmenge vorhandenen Metalles abzuscheiden.

[2]) Man beachte, dass beim Fällen von Silbernitrat mit Natronlauge weder Ammoniak noch Ammoniaksalze zugegen sein dürfen, widrigenfalls sich das sehr gefährliche Berthollet'sche Knallsilber bilden kann. Ein sehr bedauerlicher Unfall dieser Art hat sich 1886 in Berlin ereignet.

silber ungelöst lässt. Man kann auch die Kupferoxydniederschläge in verdünnter Schwefelsäure lösen und aus dieser Lösung das Silber mittelst Salzsäure, einen Ueberschuss derselben soviel als möglich vermeidend, als Chlorsilber ausfällen und die Kupferlösung auf reinen Kupfervitriol verarbeiten. Die Fällungsflüssigkeiten und Waschwässer aus der Darstellung mit Silberoxyd werden direkt mit Salzsäure sauer gemacht, um das vorhandene Silber als Chlorid auszufällen etc.

Das **Formen des Silbernitrates.** Das in der einen oder der anderen Weise durch Eindampfen der wässerigen Lösung gewonnene Silbernitrat bringt man in ein geeignetes Gefäss von Porzellan (am zweckmässigsten ist ein Schmelztiegel aus Porzellan mit Stiel und Ausguss; an dessen Stelle kann ein gewöhnlicher Tiegel, ein Schälchen, ja eine Porzellankruke treten), setzt einen Deckel aus Porzellan auf und erhitzt es nun ganz allmählich über einer Gas- oder Weingeistflamme.

Das Silbernitrat schmilzt bei etwa 200° C. Man bemüht sich, das Erhitzen so zu leiten, dass eben nur diese Schmelztemperatur erreicht wird. Denn schon bei 250° C. beginnt sich das Silbernitrat zu zersetzen, indem sich zunächst Silbernitrit bildet, welches bei weiterem Erhitzen in metallisches Silber zerfällt.

Sollte übrigens etwas metallisches Silber in Folge zu starker Erhitzung ausgeschieden sein, so giebt man vorsichtig 1—3 Tropfen stark conc. Salpetersäure hinzu, welche es sogleich wieder löst. Die Menge Silbersalz, welche man zu einer Schmelzung verwendet, muss derjenigen Menge annähernd entsprechen, welche die Form zu fassen vermag. Im Anfange der Schmelzung pflegt die Masse etwas zu schäumen, indem noch

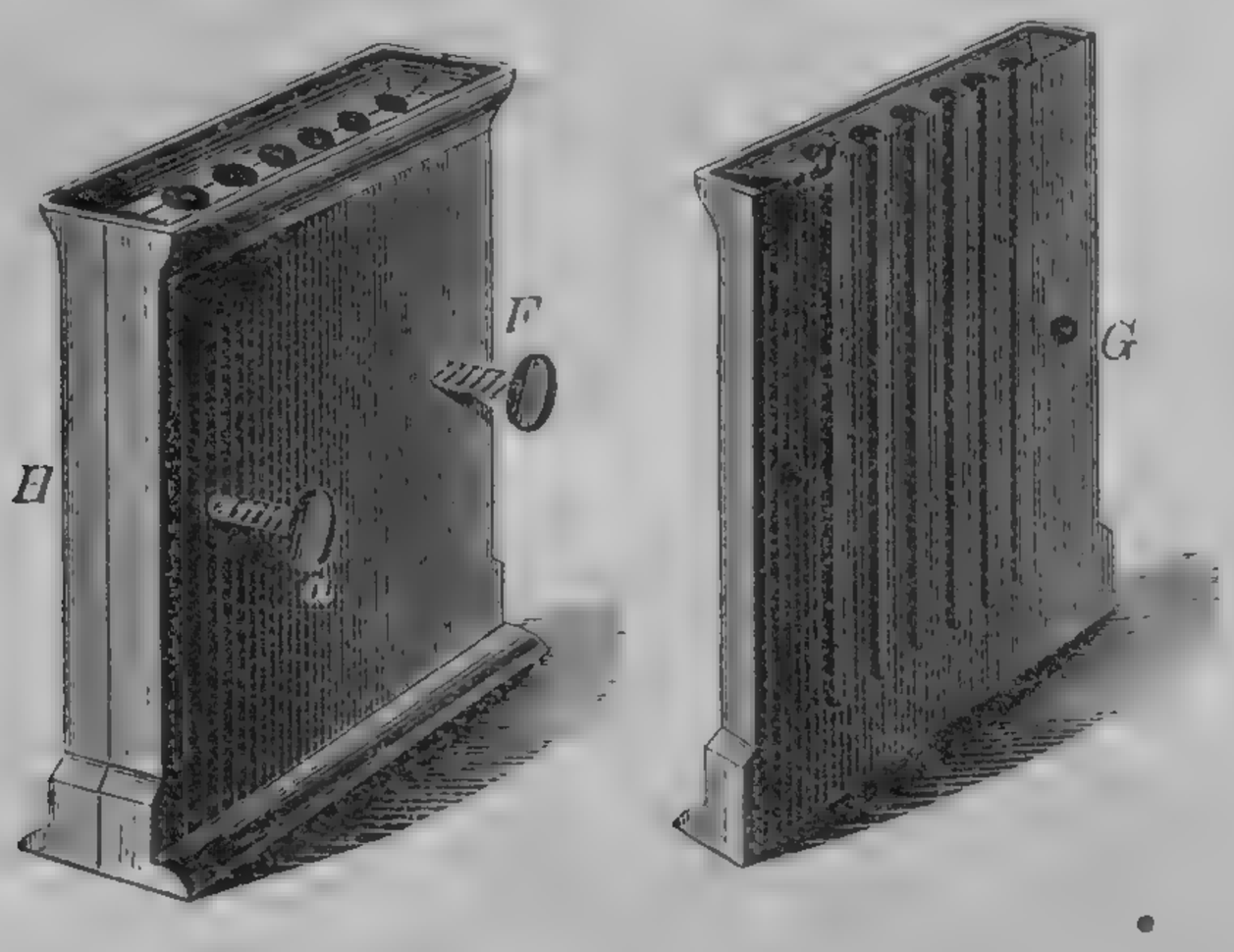


Fig. 77. Höllensteinform aus Stahl.

anhängende Reste Wasser und Salpetersäure verdampfen, deren Entweichen man durch Umrühren mit einem erwärmten Glasstabe befördert. Wenn nun die Salzmasse zu einer klaren, farblosen, wie ein fettes Oel fliessenden Flüssigkeit geschmolzen ist, erwärmt man noch etwas den Ausgusstheil des Gefässes und giesst die Masse in die zuvor auf 50—70° C. erwärmte, mit Talksteinpulver ausgeriebene Höllensteinform. Eine solche (*H*) besteht aus Eisen, Stahl, Serpentin, oder auch aus Glas. Sie ist aus zwei Hälften (*G*) zusammengesetzt, die durch Verschraubung an einander gepasst 6—8—12 unterhalb geschlossene Kanäle bilden. Die Wärme der Form soll ungefähr 50—70° betragen. Würde man die flüssige Salzmasse in die kalte Form giessen, so erstarrt erstere schon auf dem halben Wege in den Kanälen und diese füllen sich unvollständig. Nach dem Eingiessen lässt man die Form völlig erkalten, schraubt die Hälften von einander und stösst mit Hülfe eines Glasrohrstückchens die Salzstäbe aus den Kanalrinnen sanft auf einen Teller. Die dicken Köpfe von den Stäben schlägt man mit einem porzellanenen Mörserpistill ab, um sie mit dem im Kasserol haften oder übrig gebliebenen Silbersalz wieder zu schmelzen und zu Stangen zu formen. Ein Berühren der Stangen mit den Fingern, Papier, Handschuhen, das Auffallen von Staub muss sorgsam vermieden werden, wenn man einen Höllenstein gewinnen will, welcher nicht grau werden soll. Man fasst die Stangen mit einer Pincette und bringt sie sofort **in die trocknen und innen von allem Staube gereinigten Standgefässe.**

In alter Zeit wurden die Formen mit Talg bestrichen (*effunde in canalem ferreum cylindricum prius calefactum et sebo illitum.* Dispens. Borusso-Brandenb.). Der Erfolg

war kein weisses, sondern ein schwarzes Stäbchen, welche Farbe mit dem Namen *Lapis infernalis* in einigem Zusammenhange stehen mag.

Ausbeute. Man kann annehmen, bei vorsichtiger Arbeit aus 10 Th. Silber sicher 15,5 Th. Silbernitrat zu gewinnen. Aus 20 Vereinsthalern oder 66 Markstücken, welche 367—370 gr wiegen und ca. 333,3 gr reines Silber enthalten, gewinnt man bei sorgsamer Arbeit 500 gr Höllenstein und aus den Rückständen, Filtern etc. noch ca. 15—16 gr Silberchlorid. Die Darstellung im pharmaz. Laboratorium ist nur dann lohnend, wenn man altes Silber billig gekauft hat oder angesammelte Silberniederschläge verwerthen will, oder wenn man grössere Mengen Höllenstein darstellt und entsprechend den Preis der Arbeit niedriger notiren kann. Will man Münzen vorarbeiten, so nehme man Vereinsthaler, und nicht etwa silberne Reichsmünzen.

Silberflecken an den Händen und der Wäsche. Bei aller Vorsicht sind bei Darstellung des Silbernitrates Silberflecke an Händen und auch an der Kleidung nicht zu vermeiden. Einen Tag alte Silberflecke auf der Haut lassen sich durch Bereiben mit Kaliumcyanidlösung und Abwaschen leicht beseitigen. Diese Lösung kann nur bei Nichtvorhandensein wunder Hautstellen benutzt werden. Mittelst Glasstabes nimmt man ein Paar Tropfen der Lösung auf und überträgt dieselbe auf den Fleck, den man gleichzeitig mit dem Glasstabe reibt. Viele Tage alte Silberflecke betupft und bereibt man mit Kaliumpermanganatlösung, eine Stunde später mit conc. Salzsäure und wäscht sie endlich mit Salmiakgeist ab. Man kann auch den Fleck mit verdünnter Jodtinktur bereiben und dann den Jodfleck mit concentrirter Natriumhyposulfitlösung (Natriumthiosulfatlösung), zuletzt mit Salmiakgeist waschen. Aus Wäsche entfernt man Silberflecke leicht mit Kaliumcyanidlösung (welche Lösung jedoch niemals an fremde Personen abgegeben werden darf).

Eigenschaften. Höllenstein oder geschmolzenes Silbernitrat stellt farblose oder wenig graufarbige, nicht hygroskopische, mehr oder weniger glän-

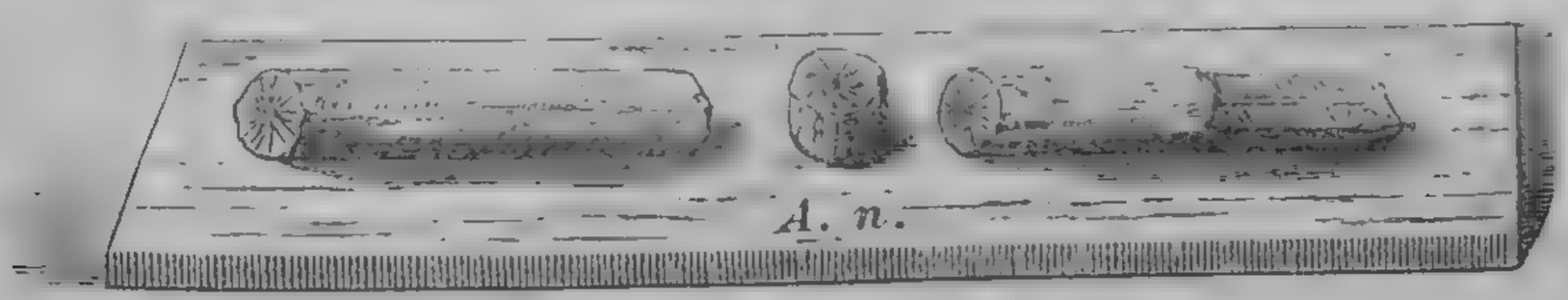


Fig. 78. Stäbchen von reinem Silbernitrat.

zende (oder besser nicht matte) etwa 0,5 cm dicke, runde Cylinder dar, welche auf der Oberfläche nicht vollkommen eben oder glatt sind, auf dem ziemlich ebenen, gegen die Aussenfläche rechtwinkeligen Bruche ein radiales oder strahliges krystallinisches Gefüge mit deutlichem, aber nicht hohlem Mittelpunkte zeigen. Der Geschmack ist scharf metallisch bitter. Die Lösung ist neutral, doch zeigen manche Präparate schwach saure Reaktion in Folge noch anhaftender Salpetersäure. Silbernitrat ist in 0,6 Th. kaltem, in 0,4 Th. heissem Wasser löslich, auch in etwa 1 Th. Weingeist von 90 Proc., sehr viel schwieriger in Aether löslich. Auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es unter Funkensprühen und unter schliesslichem Zurücklassen eines Silberkornes. Mit organischen Substanzen in Berührung wird es, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, geschwärzt und auf seiner Aussenfläche grau. Die mit der Auflösung getränkten organischen Substanzen werden in Folge der Reduktion des Silberoxydes grauviolettfarbig, braun oder schwarz. Der graue Höllenstein wird von den Aerzten häufig dem weissen vorgezogen, weil er härter sein soll und sich besser zum Touchiren eignet.

Die wässerige Lösung des Silbernitrates giebt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches am Lichte schnell grau bis violett wird, in Salpetersäure fast unlöslich, dagegen in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist.

Versetzt man die wässerige Silbernitratlösung vorsichtig mit wenig Ammoniakflüssigkeit, so entsteht zunächst ein bräunlicher Niederschlag von Silberoxyd Ag_2O, welcher sich auf Zusatz von mehr Ammoniakflüssigkeit unter Bildung von Silberoxydammoniak wieder auflöst.

Prüfung. Die physikalischen Eigenschaften des reinen Silbernitrates sind vom Arzneibuche genügend charakterisirt. Eigenthümlich ist dem reinen geschmolzenen Silbernitrat die Farblosigkeit, das strahlig krystallinische Gefüge und der Glanz der Stängelchen (mit Kalisalpeter oder Silberchlorid oder Bleichlorid versetztes Silbernitrat verhält sich abweichend).

1. Die wässerige Lösung sei neutral, d. h. sie enthalte freie Salpetersäure nicht. Diese Forderung ist wichtig, weil Silbernitrat zur volumetrischen Silbernitratlösung verwendet wird und hierbei freie Salpetersäure sehr störend ist. Geschmolzenes Silbernitrat ist in der Regel neutral, krystallisirtes reagirt in der Regel sauer.

2. Der in der wässerigen Lösung durch Salzsäure entstandene weisse Niederschlag sei in einer genügenden Menge von Ammoniakflüssigkeit klar und farblos löslich. Eine in Ammoniak unlösliche Trübung könnte von Wismuth oder Blei herrühren, Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.

3. Man löse 0,5 gr Silbernitrat zu 5 ccm Wasser auf. 2,5 ccm dieser Lösung versetze man mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und erhitze bis zum Sieden. Die Flüssigkeit darf in der Siedehitze nicht getrübt erscheinen. Eine Trübung könnte von Bleisulfat herrühren; doch betrachte man diese Prüfung immer nur als eine vorläufige und erkläre auf Grund dieser Reaktion allein niemals ein Silbernitrat als bleihaltig! Silbersulfat nämlich, welches sich unter diesen Umständen bildet, ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich und deshalb schon wiederholt unter diesen Umständen für Bleisulfat gehalten worden.

4. Aus den anderen 2,5 ccm dieser Lösung fälle man alles Silber durch Salzsäure aus. Das Filtrat darf beim Verdunsten einen Rückstand nicht hinterlassen. Ein solcher könnte von Alkalisalzen oder von Metallen herrühren, welche durch Salzsäure nicht ausgefällt werden. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches darf gar kein Rückstand hinterbleiben; in der Praxis wird man damit zu rechnen haben, dass lösliche Bestandtheile aus den Gläsern, dem Filtrirpapier aufgenommen werden. Es wird daher stets ein hauchartiger Rückstand hinterbleiben, nur darf derselbe nicht wägbar sein. Mit dem Zusatz der Salzsäure sei man vorsichtig, da Spuren von Silberchlorid in derselben löslich sind.

Aufbewahrung. Reines geschmolzenes Silbernitrat wird durch den Einfluss des Lichtes allein nicht geschwärzt. Dagegen wirken organische Substanzen, z. B. Staub, reducirend auf Silbernitrat ein, was sich äusserlich durch Bräunung der Stäbchen zu erkennen giebt. Diese Einwirkung erfolgt besonders schnell unter dem gleichzeitigen Einflusse des Lichtes, bei Lichtabschluss wird sie wesentlich verzögert. Da man nun nicht in der Lage ist, organische Substanzen (z. B. Staub) mit Sicherheit von dem Silbernitrat fernzuhalten, so zieht man — obgleich es das Arzneibuch nicht vorschreibt — den Abschluss des Lichtes vor. Besonders zu empfehlen sind als Aufbewahrungsgefässe solche aus sog. **anaktinischem**[1]) **Glase.**

Wegen seiner physiologischen Wirkungen ist das Silbernitrat vorsichtig aufzubewahren.

Wirkung und **Anwendung.** Silbernitrat verbindet sich mit Eiweiss zu unlöslichem Silberalbuminat und wirkt daher äusserlich in Substanz oder concentrirter Lösung ätzend. Die Aetzung erstreckt sich jedoch nur auf die mit dem Silbernitrat in Berührung gekommenen Partien. In verdünnter Lösung wirkt es adstringirend, sekretionsbeschränkend, entzündungswidrig. Man benutzt es äusserlich in Substanz, conc. Lösungen als Aetzmittel, zur Beseitigung von wildem Fleisch (hier auch in Salbenform). In stark verdünnter Lösung bei Brandwunden und verschiedenen entzündlichen Zuständen der Schleimhäute.

Innerlich giebt man es in Lösungen oder in Pillen bei Krankheiten des Magens oder des Darmes und gegen verschiedene Nervenkrankheiten (Epilepsie). Der dauernde

[1]) anaktinisch aus *ἀ*, *ἀν* (ohne, un-) und *ἀκτὶν* Strahl, zusammengesetzt, bedeutet: den Lichtstrahl nicht hindurchlassend.

innere Gebrauch von Silbernitrat hat zur Folge, dass durch Ablagerung von Silber sich eine nicht mehr schwindende Grau- bis Blaufärbung der Haut, des Zahnfleisches und des Gaumens einstellt, eine Erscheinung, welche als Argyria bezeichnet wird.

Die grösste Einzelgabe ist = 0,03 gr; die grösste Tagesgabe = 0,2 gr.

Wird Silbernitrat in Pillen verordnet, so benutzt man als Constituens zweckmässig Bolus; zu vermeiden ist die Verordnung von Silbernitrat mit Chloriden, Salzsäure, Gerbsäure und Alkalien. Gegenmittel bei etwaigem Verschlucken grösserer Mengen Silbernitrat ist Kochsalz.

Mixturen, welche Silbernitrat enthalten, werden in gelben oder in blauen Flaschen abgegeben.

Harte Höllensteinstifte. Da der reine Höllenstein sehr leicht bricht, so benutzt man namentlich zur Anwendung in Körperhöhlen (z. B. im Kehlkopf) weniger brüchige Stifte. Man erhält dieselben durch Zusammenschmelzen von 95 Th. Silbernitrat mit 5 Th. Silberchlorid oder 3 bis 4 Th. Bleichlorid. Dieselben sind nicht glänzend, nicht rein weiss, auch nicht krystallinisch, sondern körnig; dagegen sind sie sehr hart, nicht brüchig, auch lassen sie sich mit dem Messer leicht spitzen.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

Salpeterhaltiges Silbernitrat; Salpeterhaltiger Höllenstein; Argentum nitricum dilutum; Argentum nitricum fusum mitigatum; Lapis infernalis nitratus; Lapis infernalis dilutus; Pierre infernale dilué; Azotate d'argent nitraté; Diluted nitrate of silver.

1 Th. Silbernitrat und 2 Th. Kaliumnitrat werden gemischt, vorsichtig geschmolzen und in Stäbchenform gegossen.

Weisse oder grauweisse, harte, im Bruche porzellanartige, kaum krystallinische Stäbchen. — Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung und zehn Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so darf nur 0,5 bis 1,0 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Röthung der Flüssigkeit verbraucht werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Dieses von Desmares in den Arzneischatz eingeführte Präparat, welches auch Barral'sche Stifte genannt wird, bildet harte, wenig zerbrechliche, etwa 5 mm dicke, glatte, weisse oder etwas graue, auf dem Bruche kaum krystallinische, sondern mehr porzellanähnliche Stangen. Die Darstellung bietet keine Schwierigkeit. In einem Porzellanmörser mischt man 1 Th. Silbernitrat und 2 Th. chlorfreien, scharfgetrockneten Kalisalpeter unter Zerreiben zu einem Pulver, welches man in einem porzellanenen Kasserol in derselben Weise wie S. 340 angegeben schmilzt und in die Höllensteinform ausgiesst. Erhält der verwendete Kalisalpeter etwas Kaliumchlorid, so bildet sich eine entsprechende Menge Silberchlorid, wodurch die Stäbchen noch härter werden, zugleich aber leichter zum Grauwerden neigen.

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf den richtigen Gehalt an Silbernitrat. Versetzt man die Lösung von 1 gr des Präparates mit 20 ccm $^1/_{20}$ Normal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung, so erfolgt zunächst die Ausscheidung von rothem Silberchromat nicht, ein Beweis dafür, das alles Silber als Silberchlorid ausgefällt und wahrscheinlich Natriumchlorid im Ueberschusse vorhanden ist. Diesen Ueberschuss ermittelt man durch Zufliessenlassen von $^1/_{10}$-Silbernitratlösung bis zur eben eintretenden Rothfärbung der Flüssigkeit.

Da von beiden volumetrischen Lösungen gleiche Raummengen einander entsprechen, so hat man nur nöthig, die Menge der zugesetzten $^1/_{10}$-Silbernitratlösung von den in Anwendung gebrachten 20 ccm $^1/_{10}$-Natriumchloridlösung abzuziehen. Alsdann ergiebt sich nach dem Arzneibuche ein Verbrauch von 19 bis 19,5 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Natriumchloridlösung. Da 1 ccm der letzteren (0,00585 gr Na Cl enthaltend) = 0,017 gr $AgNO_3$ anzeigt, so entsprechen den verbrauchten Mengen

$$19 \times 0{,}017 \text{ gr} = 0{,}323 \text{ gr } AgNO_3$$
$$19{,}5 \times 0{,}017 \text{ gr} = 0{,}3315 \text{ gr } -$$

d. h. das Arzneibuch lässt einen Spielraum im Gehalte an Silbernitrat von 32,3 bis 33,15 Proc. zu.

Ein genau 33,33 Proc. $AgNO_3$ enthaltendes Präparat würde unter den gleichen Bedingungen 19,6 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Natriumchloridlösung verbrauchen; es würde also zur Röthung das Zufliessen von 0,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung genügen.

Das salpeterhaltige Silbernitrat ist nicht hygroskopisch; wurde aber zu seiner Darstellung ein mit Natronsalpeter verunreinigter Kalisalpeter angewendet, so zieht es soweit Feuchtigkeit an, dass es sich stets feucht anfühlt. Hätte man einen Kaliumchlorid enthaltenden Salpeter zur Darstellung verwendet, so würde er sich in Wasser nicht klar lösen und bei der Prüfung nach dem Arzneibuche einen zu niedrigen Silbernitratgehalt ergeben.

Die **Aufbewahrung** ist dieselbe wie diejenige des Höllensteins in der Reihe der starkwirkenden Arzneimittel, vor Berührung mit organischen Stoffen und vor Tageslicht geschützt.

Wirkung und **Anwendung.** Das salpeterhaltige Silbernitrat ist gleichsam als ein verdünntes Silbernitrat anzusehen. Es wirkt örtlich gleichfalls ätzend, aber milder wie reines Silbernitrat. Es wird nur äusserlich, namentlich in der Augenheilkunde, angewendet. Auf Wunsch des Arztes kann salpeterhaltiges Silbernitrat in verschiedenen Stärken angefertigt werden.

Im Handverkaufe kann es in kleinen Mengen an zuverlässige Personen unbedenklich abgegeben werden.

Asa foetida.

Asant; Gummi-resina Asa foetida; Stinkasant; Teufelsdreck; Ase fétide; Devils dung; Stinking assa.

Das Gummiharz asiatischer *Peucedanum- (Ferula-)* Arten, namentlich des *P. Scorodosma* und *P. Narthex*. Es bildet entweder lose oder verklebte Körner oder aber ansehnliche Klumpen von grauer bis violetter oder brauner Oberfläche und weissem Bruche, auf dem letzteren anfangs roth anlaufend und bald in braun übergehend. Geruch und Geschmack höchst eigenthümlich.

Der Asant giebt, mit 3 Th. Wasser zerrieben, eine weissliche Emulsion, welche durch Zutröpfeln von Ammoniakflüssigkeit gelb wird.

An siedenden Weingeist muss die Droge über die Hälfte ihres Gewichtes abgeben.

100 Th. Asant dürfen beim Einäschern nicht mehr als 6 Th. Asche hinterlassen.

Will man Asant pulverisiren, so muss man ihn zuvor bei höchstens 30° austrocknen.

Geschichte. Der Name Asa kommt wahrscheinlich vom griechischen *ἄση*, der Ekel. Des ähnlichen äusseren Ansehens wegen benannte man die Benzoë als „*Asa dulcis*“. Bei den alten arabischen Schriftstellern hiess der Asant, wie noch jetzt in Persien, „Anguseh“ und „Hiltit“. — Ob die als „Silphion“ und „Laser“ bezeichneten Drogen der Alten auf Asa foetida zu beziehen sind, ist zweifelhaft. — In der Heimath der Droge und auch sonst in Asien ist die Asa foetida ein beliebtes Speisegewürz. — Im Mittelalter war sie wohl bekannt.

Abstammung und Gewinnung. Die beiden Stammpflanzen der Asa foetida, *Peucedanum Scorodosma* (Ferula Scorodosma Benth. et Hook, Scorodosma foetidum Bunge, Ferula Asa foetida L.) (Fig. 79) und *Peucedanum Narthex* (Ferula Narthex Boissier, Narthex Asa foetida Falconer), (Umbelliferae Peucedaneae) sind heimisch in den ausgedehnten Wüsten und Steppen zwischen dem persischen Meerbusen und dem Aralsee, durch ganz Persien bis Indien sich verbreitend, zwischen Kabul und Balch und bei Herat auch kultivirt. Beide sind sehr ansehnliche Pflanzen bis 2,5 m hoch. Sie enthalten in allen Theilen, besonders in der Wurzel in schizogenen (s. b. Ammoniacum) Behältern einen Milchsaft, der die Asa foetida liefert.

Sobald die Blätter im April zu welken beginnen, schneidet man den Stengel ab, entblösst die in der Erde bleibende Wurzel an ihrem oberen Ende von Erde und schneidet sie entweder sofort verschiedentlich ein und häuft Blätter und Lehm darum oder thut nur das Letztere. Im ersteren Falle entfernt man nach einigen Wochen die ausgetretene und zu Klumpen erhärtete Asa foetida, im letzteren Falle schneidet man erst eine Scheibe der Wurzel ab und sammelt den aus der Schnittfläche austretenden Milchsaft. Derselbe, „Schir“, ist dünn und wird mit anderen Substanzen, z. B. Thon, Mehl, Gyps, vermengt. Das Abschneiden der Wurzelscheiben wird öfters wiederholt und nach mehreren Monaten tritt dann ein consistenterer Milchsaft aus, „Pispaz“, der die Asa foetida des Handels liefert. Eine Wurzel ist im Stande, 1 Kilo Asa zuliefern. Die Einsammlung geschieht zwischen Kandahar und Herat und Girishk.

Fig. 79. Peucedanum Scorodosma B. (nach Borszczow).

Handelswaare. Stapelplatz für die Asa foetida ist Bombay. Man unterscheidet dort die beste, aus Kandahar stammende Sorte „Kandahari-Hing“, welche nicht in den Handel gelangt, sondern in Indien als Gewürz verbraucht wird, ferner die zweite, „Anguzeh i Lari“ genannte Sorte, die aus Laristan oder Afghanistan kommt. Die nach Europa gelangenden Sorten heissen „Hingra“.

Von der Asa foetida unterscheidet man im Handel folgende Sorten:

1. Asa foetida in Thränen oder Körnern (*Asa foetida electa, in granis seu lacrymis*) bildet unregelmässig rundliche, 1—4 cm dicke, mehr oder weniger abgeplattete, glatte, blassbräunliche Stücke, die in der Kälte hart sind und in der Wärme erweichen, sodass sie mehr oder weniger zusammenkleben. Auf dem Bruch sind sie bläulich weiss, opalartig, porzellanartig. An der Luft wird die Bruchfläche erst rosenroth, violett, endlich blassbräunlich-gelb. An den Kanten sind Bruchstücke durchscheinend. Spez. Gew. 1,3. Asche 0,75%. Diese Sorte ist im Handel selten, ihr charakteristischer Geruch ist schwächer als bei den folgenden Sorten.

2. Asa foetida in Massen (*Asa foetida in massis seu amygdaloides*) bildet die Hauptsorte des Handels und wird sogar meist der vorigen vorgezogen. Bildet unregelmässige Klumpen verschiedener Grösse, die in eine dunkle, etwas weichere Masse eingebettete Körner der Sorte 1 zeigen. Je reicher die Asa foetida an diesen Körnern ist, um so höher wird sie geschätzt. Die auch hier weissliche Bruchfläche ändert sich durch roth in gelblich, gelbbräunlich und röthlichbraun. Sie enthält ihrer ursprünglich weichen Consistenz wegen stets fremde Beimengungen: Pflanzenreste, Haare, Sand, Steinchen u. s. w., so dass das spez. Gew. von 1,6—1,7 bis auf 2,2—2,6 hinaufgeht. Asche höchstens 10%. Die genannten Beimengungen sind nicht allemal als Verfälschungen anzusehen, sondern bei manchen, besonders weichen Asantsorten (s. oben) wird ein solcher Zusatz gemacht, um ihnen die gewohnte Consistenz zu geben.

3. Steinige Asa foetida (*Asa foetida petraea*) nennt man eine derartige Sorte, wenn sie 50% und mehr solcher Beimengungen enthält. Muther fand eine Asa foetida mit 70% Steinchen. Sie bildet keine besondere Handelssorte und ist natürlich zum pharmazeutischen Gebrauch nicht verwendbar.

4. In Amerika wurde eine von der gewöhnlichen abweichende Asa foetida beobachtet, die vielleicht vom Stamm und den Blättern der Asantpflanze gewonnen war.

Eigenschaften. Wie oben gesagt, sind die in den besseren Asantsorten enthaltenen Mandeln oder Thränen ursprünglich weiss, sie nehmen die dunklere Färbung erst an der Luft an, Chlor beschleunigt die Farbenänderung. Geruch und Geschmack der Droge sind sehr charakteristisch, an Knoblauch erinnernd. Dieser Geruch kommt dem in der Droge enthaltenen ätherischen Oele zu; entfernt man dasselbe durch Erwärmen im Wasserbade, so bleibt ein ähnlich wie Benzoë riechender Rückstand. Als Aschengehalt wurde oben für die beste Sorte 0,75% und für die Sorte in massis höchstens 10% angegeben (Encyklopädie).

Die Pharm. Germ. ed. II. forderte einen Aschengehalt von nicht über 10%, was mit den obigen Angaben in Einklang steht. Jetzt ist der zulässige Aschengehalt auf 6% herabgesetzt und es dürfte schwer sein, dieser Anforderung stets gerecht zu werden, wenn nicht ausschliesslich die Sorte „*in lacrymis*" zur Verwendung gelangt.

Pierce fand für diese Sorte 5% Asche, für alle anderen Sorten 12 bis 56%, wobei sich herausstellte, dass, wie es zu erwarten war, der Aschengehalt mit dem spez. Gew. steigt. Dagegen fand E. Dieterich eine Sorte „*in lacrymis*" sogar mit 29,5% Asche. — Neu im gegenwärtigen Arzneibuch ist die Forderung, dass die Droge an siedenden Alkohol über die Hälfte ihres Gewichts an löslichen Bestandtheilen abgeben soll. Auch dieser Anforderung genügt nur die Sorte „*in lacrymis*", die Pierce 56% ergab. Andere Sorten geben diese Ausbeute nur in Ausnahmefällen. 15 Th. Liq. Kal. carb. lösen 1 Th. Asa foetida. — Mit 3 Th. Wasser angerieben soll der Asant eine weissliche Emulsion geben, die durch Zutröpfeln von Ammoniak oder Natronlauge gelb wird. (Ammoniak mit Asant digerirt wird gelblich und zeigt undeutliche bläuliche Fluorescenz.) Es ist nothwendig, die Verreibung recht sorgfältig zu machen, da nur so wirklich eine „weisse" Emulsion erzielt wird. — Concentrirte Salz- und Salpetersäure färben (besonders beim Betupfen der Mandeln) malachitgrün. Wenn beim Behandeln mit Salzsäure diese nach 6 Stunden sich erheblich färbt, so würde das auf eine Vermengung mit Galbanum zu deuten sein. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Asant unter Entwick-

lung von schwefliger Säure blutroth, mit 15 Th. Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, zeigt sich eine blaue Farbe. Mit alkoholischem Natronhydrat gekocht, färbt sich die Lösung nach Abdunsten des Alkohols mit Nitroprussidnatrium (in Folge des Schwefelgehalts des Oeles) violett.

Säurezahl: 26,8—51,8, Esterzahl: 145,0—182,0, Säurezahl: 172.0 bis 237,0 (nach Kremel). cf. Balsam. Copaivae.

Bestandtheile. Der Stinkasant enthält bis 71% Harz, ätherisches Oel 6—9% (Flückiger), 3,25% (Schimmel & Co.) und einen gummiartigen Stoff 12—50%.

Das Harz reagirt sauer, die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, aus dem Säuren in geruch- und geschmacklosen Krystallen Ferulasäure $C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}.CH=CH.COOH$, abscheiden. Der amorphe braune Harzantheil ist sauer und liefert, mit Kali geschmolzen, Resorcin, bei der trockenen Destillation Oele und Umbelliferon; er macht die grössere Menge aus.

Das Gummi quillt im Wasser nicht bemerkbar auf und ist nur zum kleinsten Theile in diesem löslich.

Das ätherische Oel ist hellgelb, entwickelt an der Luft Schwefelwasserstoff und ist Träger des Asantgeruches. Spez. Gew. 0,9515, es dreht 13—19° rechts. Es ist sauerstoff- und stickstofffrei und enthält 20—25% Schwefel. Es siedet bei 135—140°, unter Schwefelwasserstoffentwicklung steigt der Siedepunkt, über 300° geht ein Oel von dunkelblauer Farbe über. Es scheint ein Gemenge zweier Sulfide $2(C_6H_{11})S$ und $C_6H_{10}S$ zu sein.

Lange Zeit aufbewahrte Asa foetida riecht nicht mehr unangenehm, sondern eher angenehm, wie Benzoeharz. E. Schmidt hat in solcher Asa foetida Vanillin gefunden, das jedenfalls durch Oxydation der Ferulasäure entstand.

Pulverung und Reinigung. Diese wird in derselben Weise vorgenommen, wie bei Ammoniacum angegeben. Da jedoch der Stinkasant häufig weicher und auch etwas schmierig ist, so muss man das über die Horden gezogene Zeug mit Kreide oder weissem Bolus bereiben. Beim Pulvern empfiehlt es sich, Pistill und Mörser mit einigen Tropfen Mandelöl auszureiben, um ein Anbacken des Asants zu verhindern. Dieterich ergab eine nach seiner Methode (s. Ammoniacum) gereinigte Asa foetida 3.6 und 4,4% Asche und 73.8 und 78,6% in Weingeist Lösliches gegen 29,5% resp. 48,1% der rohen Droge.

Aufbewahrung. Man bewahrt die gereinigte Asa foetida in Düten aus Paraffinpapier und, ebenso wie die rohe, in Blech- oder Porzellangefässen am besten über Aetzkalk auf.

Anwendung. Man verwendet die Asa foetida als nervenstärkendes Mittel gegen Hysterie und Convulsionen, auch als Wurmmittel in Form von Pillen, Emulsionen, Pulver und Tinctur; äusserlich als Pflaster. Pillen mit Asa foetida sollten nicht versilbert werden, da sie durch sich entwickelnden Schwefelwasserstoff missfarbig werden. — Einige Tropfen Chloroform modificiren den Geruch in angenehmer Weise. — Ausgedehnte Verwendung findet es in der Veterinärmedicin.

Atropinum sulfuricum.

Atropinsulfat; Schwefelsaures Atropin; Atropina sulfurica; Sulfas atropinicus; Sulfate d'atropine; Sulphate of atropia.

Weisse, krystallinische, gegen 183° schmelzende, aus Atropin mit einem Schmelzpunkte von 115,5° bereitete Massen. 1 Th. Atropinsulfat giebt mit 1 Th. Wasser, sowie mit 3 Th. Weingeist eine farblose, neu-

trale Lösung; in Aether oder Chloroform ist es fast unlöslich. Die Lösungen besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack.

Zu 0,01 g Atropinsulfat, welches im Probirrohre bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt wird, gebe man 1,5 ccm Schwefelsäure und erwärme bis zur beginnenden Bräunung. Sofortiger vorsichtiger Zusatz von 2 ccm Wasser ruft die Entwickelung eines angenehmen, eigenthümlich aromatischen Geruches hervor; ein Zusatz eines Kryställchens Kaliumpermanganat bewirkt alsdann das Auftreten eines Geruches nach Bittermandelöl. 0,01 g Atropinsulfat, mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade in einem Porzellanschälchen eingetrocknet, hinterlässt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher, erkaltet, beim Uebergiessen mit weingeistiger Kalilauge eine violette Farbe annimmt.

Die wässerige Lösung des Atropinsulfats (1 = 60) werde durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniakflüssigkeit getrübt. Schwefelsäure löse es ohne Färbung; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure zufliessen lässt. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne Atropinsulfat, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,001 g. Grösste Tagesgabe 0,003 g.

Geschichtliches. Das Atropin wurde 1831 von Mein und unabhängig von diesem 2 Jahre darauf von Geiger und Hesse in der Belladonna (*Atropa Belladonna* Linn.) entdeckt. Die beiden letzteren schieden in demselben Jahr ein Alkaloid aus den Samen des Stechapfels (*Datura Strammonium* Linn.) ab und nannten es Daturin, welches von v. Planta als mit dem Atropin identisch erkannt wurde. Ladenburg und Schmidt fanden, dass die aus Belladonna und Datura isolirten Basen aus einem Gemenge von Atropin und Hyoscyamin bestehen. Liebig ermittelte zuerst die Zusammensetzung des Atropins und gab demselben die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$. Kraut und Lossen zeigten, dass das Atropin sich durch Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure in Tropin und Tropasäure resp. Atropasäure spaltet. Ladenburg baute aus diesen Spaltungsprodukten das Atropin wieder künstlich auf. Dieser Forscher war auch der erste, welcher Hyoscyamin, das dieselben Spaltungsprodukte liefert, wie Atropin, aus diesen in Atropin überführte. Ladenburg's Arbeiten klärten ferner die Constitution des Tropins auf. W. Will und E. Schmidt veröffentlichten 1888 ihre Beobachtungen, dass Hyoscyamin durch Schmelzen oder Stehenlassen in alkoholisch-alkalischer Lösung glatt in Atropin übergeführt werden kann, welche Thatsache übrigens gewissen Fabrikanten schon früher bekannt war und von diesen technisch verwerthet wurde.

Die für die Ophthalmologie wichtigen Eigenschaften des Atropins wurden durch die eingehenden Untersuchungen von v. Graefe, Donders, Bezold und anderen klargestellt.

Vorkommen. Früher nahm man an, dass die Hauptmenge des in den verschiedenen Theilen von *Atropa Belladonna*, *Datura Strammonium* enthaltenen Gesammtalkaloids Atropin sei. Die neueren Untersuchungen ergaben die Irrthümlichkeit dieser Ansicht und zeigten, dass diese Pflanzen hauptsächlich Hyoscyamin führen, welches bei dem Fabrikationsprozess bei Gegenwart der dabei nöthigen Alkalien unter Mitwirkung von Wärme in wechselnder Weise in Atropin übergeht. Atropin resp. Hyoscyamin kann gewonnen werden: aus den verschiedenen Theilen von *Atropa Belladonna*, *Datura Strammonium*, *Hyoscyamus niger*, *Scopolia japonica*, *Duboisia myoporoïdes*. Fabrikmässig wird es aus den Wurzeln von Atropa Belladonna dargestellt, aus welchen 0,3 bis 0,4 Proc. gewonnen werden können. Aus den Samen von Atropa Belladonna kann man bis

zu 0,33 Proc., aus den Blättern bis zu 0,2 Proc. erhalten. Die Samen des Stechapfels liefern bis zu 0,26 Proc. Atropin resp. Hyoscyamin.

Die einzelnen Theile von wild gewachsener Atropa Belladonna, Datura Strammonium, Hyoscyamus niger enthalten in der Regel weit mehr Alkaloid — das Doppelte und mehr — wie die entsprechenden Theile von kultivirten Kräutern.

Darstellung. Rabourdin'sche Methode. Das frische, bei beginnender Blüthe gesammelte Kraut wird zerschnitten, zerquetscht und ausgepresst, der gesammelte Saft bis circa 80° behufs Koagulirung des Eiweisses erhitzt, dann erkaltet filtrirt und auf je 1 Liter mit 4,0 g trocknem Aetzkali, in Wasser gelöst, und 30,0 g Chloroform versetzt und durchschüttelt. Das mit grüner Farbe sich absetzende Chloroform wird abgeschieden, die wässerige Flüssigkeit nochmals mit einer geringeren Menge Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform mit Wasser geschüttelt und gewaschen und aus einer Retorte im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und aus der schwefelsauren Lösung das Atropin durch Kaliumcarbonat ausgefällt. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Weingeist wird das Atropin gereinigt. Die Ausbeute beträgt 0,07 bis 0,1 Proc. vom frischen Kraute.

Diese Bereitungsmethode auf Samen angewendet, muss nothwendig modificirt werden. Das Pulver der Samen wird erst durch Digestion und dann auf dem Wege der Deplacirung mit Weingeist extrahirt, von der Kolatur im Hager'schen Dunstsammler (also bei möglichst niedriger Temperatur, 40 bis 50°) der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, das saure Filtrat erst mit Benzin ausgeschüttelt, hierauf mit Aetzkali alkalisch gemacht und nun mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausbeute betrug bei einem Versuche 0,28 Proc.

Procter giebt folgende Vorschrift: 1000 Th. gepulverte Wurzel werden mit Weingeist genässt und im Verdrängungsapparate mit Weingeist extrahirt, bis das Filtrat 6000 Th. beträgt. Demselben setzt man 50 Th. gelöschten Kalk hinzu, macerirt unter Umschütteln 24 Stunden, nimmt die alkalische Reaktion der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure weg, filtrirt und verdunstet bis auf 150 Th. Auf der sirupdicken Flüssigkeit schwimmt das fette Oel der Wurzel in Gestalt eines krystallinischen Ueberzuges. Man verdünnt den Sirup mit 200 Th. Wasser, filtrirt ihn durch ein vorher genässtes Filter und wäscht so lange nach, bis das Filtrat ungefähr 380—400 Th. beträgt. Das Filtrat schüttelt man mit 50 Th. Chloroform (worin sich das schwefelsaure Atropin nicht löst). Das Chloroform scheidet man ab, setzt der Flüssigkeit wiederum 75 Th. Chloroform, dann soviel Aetzkalilauge hinzu, bis eine alkalische Reaktion hervortritt, und schüttelt wiederholt tüchtig um. Man lässt nun das mit Atropin beladene Chloroform absetzen, sondert es ab und überlässt es der freiwilligen Verdunstung. Das zurückbleibende Atropin wird schliesslich noch einmal in wasserfreiem Weingeist aufgelöst, mit Thierkohle geschüttelt und der Krystallisation überlassen. Ausbeute beträgt 0,3 Proc. der getrockneten Wurzel.

Nach Wasilewsky wird das trockne kleingeschnittene Belladonnakraut 24 Stunden mit Salzsäure haltendem Wasser digerirt, dieser Auszug mit Chloroform ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und nun wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt. Die letztere chloroformige Lösung hinterlässt beim Abdunsten das Atropin. Trockne Belladonnablätter ergaben 0,056 Proc. Atropin.

Das auf eine oder die andere Weise gesammelte Atropin sucht man in Krystalle zu verwandeln. Dies gelingt sehr schwer, so lange dem Atropin Wasser anhängt. Es ist daher wesentlich, das trockne Atropin in der 7—8fachen Menge heissen, möglichst wasserfreien Weingeistes zu lösen und diese Lösung in flachen Gefässen an einem völlig trocknen und kaum lauwarmen Orte langsam abdunsten zu lassen. Unter diesen Umständen lässt sich das Atropin in glänzende, gut ausgebildete nadelförmige Krystalle überführen. Aus wasserfreiem Weingeist, wie man solchen im Handel findet, krystallisirt es nicht, der langsam eingetrocknete Rückstand bildet dann zerrieben ein krystallinisches, meist scheinbar amorphes Pulver.

Falls das nach der einen oder anderen angeführten Methode gewonnene Atropin hyoscyaminhaltig ist, so kann dasselbe nach einer der später angeführten Methoden, z. B. durch Stehenlassen in alkoholisch-alkalischer Lösung vollständig in Atropin übergeführt werden.

Das Atropinsulfat stellt man dadurch her, dass man in einer Schale aus Porzellan 1 Th. der verdünnten offizinellen Schwefelsäure mit 2 Th. Weingeist mischt, etwas mehr als lauwarm macht und dann nach und nach soviel Atropin (1 Th.) unter Umrühren zusetzt, bis nach geschehener Auflösung die Flüssigkeit neutral oder kaum

merklich alkalisch reagirt. Die Flüssigkeit wird nun im Wasserbade oder an einem circa 50° C. warmen Orte bis auf den dritten Theil des Volumens abgedampft und an einem lauwarmen Orte abgedunstet, denn Atropinsulfat geht nur langsam aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über. Um es nun in die Form eines schön krystallinischen Pulvers zu bringen, löst man das gut ausgetrocknete Sulfat in circa der 20fachen Menge wasserfreiem Weingeist und überlässt die Lösung an einem kaum lauwarmen Orte der freiwilligen Abdunstung. Oder man löst das ausgetrocknete Atropinsulfat in einem Kölbchen in der 20fachen Menge möglichst wasserfreiem Weingeist unter Beihülfe einer Wärme von nicht mehr als 50° C., oder in soviel Weingeist, dass man eine concentrirte Lösung erlangt. Nachdem die Lösung auf ungefähr 35° C. erkaltet ist, giesst man sie unter sanftem Agitiren in ein 4faches Volumen Aether, welchen man durch Chlorcalcium völlig entwässert hat und der sich in einem becherförmigen Gefässe befindet. Nachdem man mit einer geringen Menge wasserfreiem Weingeist die in dem Kölbchen an der Wandung hängengebliebene Lösung aufgenommen und dem Aether zugesetzt hat, giesst man noch ebensoviel Aether dem Volum nach hinzu, als das Becherglas bereits Flüssigkeit enthält, rührt sanft um und stellt das Gefäss dicht bedeckt an einen kalten Ort. Nach Verlauf eines Tages setzt man auf einen Stehkolben einen Trichter, dessen Abflussöffnung mit einem Dütchen von Fliesspapier locker geschlossen ist, und giebt in den Trichter den ätherhaltigen Krystallbrei aus dem Becherglase. Was vom Salze etwa an der Wandung des Becherglases hängen bleibt, lässt man sitzen und freiwillig abdunsten und trocken werden. Den nach dem Ablaufen des Aethers in dem Trichter verbliebenen Krystallbrei wäscht man durch Aufgiessen von etwas wasserfreiem Aether ab und breitet ihn dann auf einem flachen Glasgefässe aus. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Aethers verbleibt das Atropinsulfat als eine sehr weisse, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse zurück. Zum Gelingen der Darstellung ist nothwendig ein möglichst wasserfreier Weingeist und wasserfreier Aether, und dann auch zur Bildung der Kryställchen eine Temperatur von weniger als 12° C. Im anderen Falle erhält man ein Sulfat, welches über die Hälfte seiner Masse amorph ist.

Theoretisches. Atropin ist nach der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Barytwasser bei 58° C. zerfällt es unter Wasseraufnahme in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

$$\underset{\text{Atropin}}{C_{17}H_{23}NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Tropasäure}}{C_6H_5 . CH{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CO\,OH\end{matrix}} + \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO}$$

Behandelt man tropasaures Tropin mit verdünnter Salzsäure unter 100°, so wird Atropin zurückgebildet.

Das Tropin ist als ein am Stickstoff methylirtes, tetrahydrirtes Pyridin aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Oxyäthylgruppe ersetzt ist:

$$C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3.$$

Die Constitutionsformel des Atropins ist demnach die folgende:

$$C_6H_5CH{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CO\end{matrix}.C_2H_4O.C_5H_7N.CH_3.$$

Die neueren Untersuchungen über die Natur der aus Atropa Belladonna, Datura Strammonium, Hyoscyamus niger, Duboisia myoporoides dargestellten Alkaloidgemenge, welche bis in die neueste Zeit meistens als solche in den Handel gebracht wurden, ergaben, dass in denselben 3 mydriatisch wirkende Alkaloide enthalten sind, welchen sämmtlich die nämliche Formel: $C_{17}H_{23}NO_3$ zukommt: Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin. Die beiden letzteren zerfallen wie das erstere durch Erhitzen mit Salzsäure in ein saures und ein basisches Spaltungsprodukt, und zwar liefert das Hyoscyamin die gleichen Spaltungsprodukte, wie Atropin, nämlich: Tropasäure und Tropin, das Hyoscin dagegen liefert als Spaltungsprodukte Tropasäure und Pseudotropin.

Dieses Verhalten des Hyoscyamins ermöglichte zuerst dessen Ueberführung in Atropin, indem man ersteres zunächst spaltete und aus den Spaltungsprodukten das letztere aufbaute.

Ein weit einfacherer Weg zur Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin wurde in dem Verhalten des ersteren, beim Erhitzen in gewissen Lösungen, oder beim Schmelzen desselben, oder beim Stehenlassen in einer alkoholischen Alkalilösung in das letztere überzugehen, entdeckt.

Man verfährt hierbei wie folgt:

1. Man erhitzt kleine Quantitäten der gereinigten freien Hyoscyaminbase in einem starkwandigen Glaskolben im Kochsalzbade während 5 Stunden auf 109 bis 110° C. Die Base schmilzt zu einem klaren Sirup, der beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese Masse wird mit wenig Alkohol aufgenommen, letzterer verdunstet und der Rückstand mit Aether angerührt. Das in Aether schwer lösliche Alkaloid ist reines Atropin.

2. Man löst 10 Th. Hyoscyaminbase in 100 Th. Alkohol, fügt zu dieser Lösung 1 Th. Natronlauge und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach ca. 2 Stunden ist das Polarisationsvermögen der Lösung = 0 geworden, d. h. das Hyoscyamin ist völlig in Atropin verwandelt. Man isolirt das letztere durch Abdampfen des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser.

Interessante Beziehungen zwischen Cocaïn und Atropin wurden in der Neuzeit durch A. Einhorn festgestellt. Das aus Ecgonin, dem basischen Spaltungsprodukte des Cocaïns, durch Wasserabspaltung erhaltene Anhydroecgonin liefert beim Erhitzen auf 280° C. unter Kohlensäureabspaltung Tropidin:[1])

$$\underset{\text{Anhydroecgonin}}{C_5H_7(CH=CH\,COOH)NCH_3} = \underset{\text{Tropidin.}}{C_5H_7(CH=CH_2)NCH_3} + CO_2$$

Tropidin entsteht nun auch durch Wasserabspaltung aus Tropin beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure und Essigsäure auf 180° und kann, wie Ladenburg zeigte (Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXIII, 1780), durch Bromwasserstoffanlagerung und Behandeln mit Silberoxyd in Tropin wieder übergeführt werden.

Es ist somit durch dieses Ergebniss die Ueberführung von Cocaïn in Atropin ermöglicht.

Das Tropin ist physiologisch wenig wirksam, in hohem Grade sind dagegen wirksam die ätherartigen Verbindungen desselben mit der Tropasäure: Atropin und Hyoscyamin. Aetherificirt man das Tropin mit anderen aromatischen Säuren, so gelangt man zu einer Reihe von Tropinderivaten, welche Tropeïne genannt wurden (Ladenburg). Diese Tropeïne verhalten sich physiologisch dem Atropin analog. Die Unterschiede in ihrer Wirkung sind im wesentlichen quantitativer Art.

Es wurden dargestellt: das Paraoxybenzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, das Orthooxybenzoyltropeïn (Salicyltropeïn), $C_{15}H_{19}NO_3$, das Benzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_2$, das Cinnamyltropeïn, $C_{17}H_{21}NO_2$, u. a. m.

Das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, welches durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von mandelsaurem Tropin mit Salzsäure dargestellt wird, hat in der Augenheilkunde eine bestimmte Verwendung gefunden.

Von bemerkenswerthem theoretischen Interesse sind die neuerdings von A. Ladenburg und Ch. Hundt entdeckten optisch aktiven Atropine. Dieselben wurden in der Weise gewonnen, dass zunächst die Rechts- und die Links-Tropasäure dargestellt wurden, aus welchen durch Aetherificirung mit Tropin das Rechts- und das Linksatropin erhalten werden konnten. Man erhält die beiden optisch aktiven Tropasäuren, indem man tropasaures Chinin fraktionirt krystallisirt, wodurch dasselbe in die entsprechenden Salze der rechts- und linksdrehenden Modifikation der Tropasäure zerlegt wurde.

Chemisches Verhalten des Atropins. Das reine Atropin krystallisirt in schweren, spiessigen Nadeln vom Schmelzpunkt 115,5°. Es ist geruchlos, von widerlich bitterem, scharfem anhaltenden Geschmack. Es ist löslich in 300 Th. kaltem, 60 Th. heissem Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Chloroform, Toluol, Amylalkohol, weniger leicht löslich in Aether, kaum löslich in Petroläther. Wenn man es über 140° C. erhitzt, so verflüchtigt es sich unter Aufblähen und Ausstossen eigenthümlich riechender weisser Dämpfe. Bei vorsichtiger Erhitzung lässt es sich sublimiren, beim Kochen seiner wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein geringer Theil mit den Wasserdämpfen. Die Lösung des Atropins reagirt alkalisch. Es ist optisch inaktiv. Das Atropin ist eine einsäurige Base, seine Salze krystallisiren schwierig und sind meistens in

[1]) (A. Einhorn, Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXIII, 1338).

Wasser und Alkohol leicht löslich. Das gewöhnlich verwendete Salz ist das Sulfat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$, ausserdem findet das Valerianat

$$C_{17}H_{23}NO_3 . C_5H_{10}O_2 + {}^1/_2H_2O$$

eine beschränkte therapeutische Anwendung. Dieses Salz krystallisirt in Krusten und hat einen Schmelzpunkt von 32° C.

Atropinsalzlösungen werden durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Mercurichlorid weiss, durch Platinchlorid gelblich weiss, durch Phosphormolybdänsäure gelb gefällt. Jodjodkaliumlösung giebt je nach der Concentration einen gelblichen oder röthlich-braunen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Unter dem Mikroskope erblickt man dann bei 80 bis 100facher Vergrösserung rothbraune prismatische Nadeln, hie und da gelblich braune Blättchen. Pikrinsäurelösung erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen eine milchige Trübung, welche krystallinisch wird. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop in sehr dünnen glänzenden Blättchen von wechselnder Grösse.

Charakteristisch für das Atropin ist sein salzsaures Golddoppelsalz $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$. Dasselbe entsteht als öliger Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallisirt. Es ist glanzlos und hat einen Schmelzpunkt von 135 bis 137°. Es schmilzt jedoch schon in siedendem Wasser.

Atropin wird nur aus seinen concentrirten Salzlösungen durch Aetzalkali und die Alkali-Carbonate weiss gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder gelöst. Aetzammon fällt die concentrirte Lösung nur unvollkommen, Ammoncarbonat und Alkalibicarbonat fällen sie nicht. Die Fällung durch Aetzalkali ist milchig weiss, doch unter dem Mikroskope zeigt sich das ausgeschiedene Alkaloid aus klaren farblosen Kügelchen verschiedener Grösse, in kleineren und grösseren Gruppen verbunden, bestehend. Atropin löst sich in concentrirter Schwefelsäure langsam und farblos auf, und diese Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht verändert. 0,05 bis 0,06 gr Atropin mit 3 bis 4 ccm einer 12 bis 15proc. Aetzkalilauge geschüttelt, bilden eine weiss trübe Flüssigkeit, in welcher bei sanfter Erwärmung die Atropinpartikel zu klaren ölähnlichen, ausgeprägt sphärischen Tropfen schmelzen, sich als solche an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln, beim Erkalten, aber, ohne die Form zu ändern, weiss und undurchsichtig werden und zu Boden sinken. Endlich giebt eine verdünnte Atropinlösung mit Kaliumdichromatlösung innerhalb der ersten 5 Minuten keine Fällung oder Trübung.

Atropin liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$.

Beim Erhitzen mit Barytwasser oder concentrirter Salzsäure zerfällt es zunächst in Tropin und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$. Letztere geht durch Wasserabspaltung in Atropasäure und Isatropasäure $C_9H_8O_2$ über. Beim Stehenlassen von Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit Barytwasser auf 58° C. bildete sich Tropin und Tropasäure und nur sehr wenig Atropasäure.

Beim Erwärmen einer Lösung von Atropin in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Orangen- oder Schleedornblüthen (*Prunus spinosa*). Dieser Geruch tritt besonders hervor, wenn man, sobald die Lösung anfängt braun zu werden und Dämpfe entwickelt, vorsichtig die gleiche Menge Wasser hinzufügt. (Gulielmo.)

Wenn man zu der heissen Mischung ein Körnchen einer oxydirenden Substanz, wie Kaliumdichromat, oder Ammoniummolybdänat hinzufügt, so entwickelt sich ein Geruch, welcher mehr an Bittermandelöl, oder den der Spiraea Ulmaria erinnert (Pfeiffer und Herbst).

Tropft man in einer Porzellanschale Kaliumchromatlösung auf Atropin, so bilden sich beim Bewegen der Schale blaugrüne Streifen. Auf Zusatz von mehr Kaliumchromatlösung entsteht eine hellgrüne Flüssigkeit (D. Vitali).

Wenn man Atropin oder ein Atropinsalz mit etwas rauchender Salpeter-

säure übergiesst, dann auf dem Dampfbade eintrocknet und nach dem Erkalten einen Tropfen einer wasserfreien weingeistigen Aetzkalilauge hinzufliessen lässt, so erfolgt eine violette Färbung, welche bald in Roth übergeht (D. Vitali).

Mit dieser Reaktion will Vitali noch 0,000 001 gr Atropinsulfat nachweisen können. Es ist hierbei zu bemerken, dass Strychnin und Veratrin[1]) unter gleichen Verhältnissen ebenfalls eine schön rothe Farbe geben.

Wird Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoësäure.

Die wichtigste Reaktion für das Atropin (und Hyoscyamin) bleibt immer dessen Eigenschaft, die Pupille zu erweitern. Bei einem etwaigen Versuche atropinisire man das eine Auge einer Katze und vergleiche dann beide Pupillen. Kaninchen eignen sich für diese Reaktion nicht.

Hyoscyamin und Hyoscin. Die beiden, dem Atropin so nahe stehenden Isomeren unterscheiden sich von demselben in folgenden Punkten:

Das Hyoscyamin hat einen Schmelzpunkt von 108,5° C. (Atropin 115,5), das Hyoscin ist syrupös.

Das Hyoscyamin lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Für die Lösung in absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D = -20{,}97$ (Atropin ist inaktiv). Das Hyoscyamingoldsalz entsteht als öliger Niederschlag, welcher rasch erstarrt, dasselbe schmilzt nicht in kochendem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 160° C. (Atropingold ist glanzlos, schmilzt in kochendem Wasser, Schmelzpunkt 135 bis 137°).

Das Hyoscingoldsalz bildet breite, gelbe Prismen, welche bei 196 bis 198° schmelzen. Es ist in Wasser schwerer löslich wie das Hyoscyamingold.

Das Hyoscyaminpikrat, welches in nicht zu verdünnten Hyoscyaminsalzlösungen mit Pikrinsäurelösung als krystallinischer Niederschlag entsteht, erscheint nach einiger Zeit unter dem Mikroskope bei 80facher Vergrösserung in rektangulären Krystallplättchen (das Atropinpikrat in sehr dünnen glänzenden Blättchen).

Eigenschaften des Atropinsulfats. Das Atropinsulfat ist ein weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes Pulver, gewöhnlich kommt es in mattweissen krystallinischen Massen in den Handel. Es giebt mit gleichviel Wasser, 3 Th. 90proc. Weingeist, 30 Th. absolutem Weingeist klare, farblose, neutrale Lösungen. In Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol ist es fast unlöslich. Die Lösungen besitzen einen sehr bitteren, widerlichen, Uebelkeit erregenden Geschmack. Eine 10proc. Lösung in destillirtem Wasser ist in dichtgeschlossenem Gefäss und vor Licht geschützt, unveränderlich. Es schmilzt gegen 183° C. Das Hyoscyaminsulfat schmilzt bei 206° C. Erhitzt schmilzt das Atropinsulfat zuerst, verkohlt unter theilweiser Verflüchtigung und verbrennt schliesslich ohne Rückstand. Seine wässerige Lösung (1 : 60) wird durch Aetzammon nicht getrübt. In concentrirter Schwefelsäure ist es farblos löslich. Die Lösung wird erst nach längerem Stehen gefärbt. Wird ein Tropfen einer wässerigen Lösung auf ein Objektglas gegeben und in der Wärme eingetrocknet, so erblickt man nach einigen Stunden bei 60 bis 80facher Vergrösserung unter dem Mikroskop Bündel von radial angeordneten prismatischen Nadeln.

Das im Handel vorkommende Atropinsulfat bestand bis vor wenigen Jahren vorwiegend aus wechselnden Gemengen der Sulfate von Atropin, Hyoscyamin und anderen Alkaloiden, welche theils in der zur Darstellung des Atropins benützten Droge vorgebildet enthalten waren, oder während der Fabrikation durch Zersetzungen entstanden. Heutzutage, nachdem die Beziehungen des Hyoscyamins zum Atropin und die Eigenschaften des ersteren völlig aufgeklärt sind, dürfte es nicht schwer fallen, ein vollständig reines, von Hyoscyamin freies Atropinsulfat sich zu beschaffen.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt:

1. Völlige Flüchtigkeit. Man giebt eine kleine Menge des Salzes, etwa 0,02 gr, auf ein Platinblech und erhitzt über der Weingeistflamme oder der

[1]) E. Beckmann, Arch. Pharm. 1886. 482.

Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Das Salz schmilzt zunächst, schäumt, wird braun und giebt hierauf eine Kohle, welche nach kurzer Zeit völlig verbrennt. Es darf auf dem Bleche keine Spur eines Rückstandes bleiben. (Ein Rückstand deutet auf anorganische Beimengungen).

2. Man giebt 0,02 gr des Sulfats in einen Reagircylinder, übergiesst es mit 2,5 bis 3 ccm farbloser reiner conc. Schwefelsäure und bewirkt unter Agitiren die Lösung. Diese muss klar und farblos sein und es bleiben, wenn man 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,153 langsam zusetzt, um eine Erwärmung zu vermeiden. (Bei einer Verfälschung mit Zucker und anderen organischen Substanzen tritt Gelb- oder Braunfärbung ein. Salicin giebt eine Rothfärbung.)

3. Man bereitet eine Lösung von 0,10 gr Atropinsulfat in 6 ccm Wasser. Von dieser Lösung versetze man 2 ccm mit 1 ccm Aetzammon. Die Flüssigkeit muss während und nach der Mischung klar und farblos bleiben. (Bei Gegenwart von Belladonnin entsteht eine Trübung.)

4. Von der sub 3 erlangten Atropinsulfatlösung werden 3 ccm mit 1 ccm Aetzalkalilauge versetzt. Man erhält eine milchweisse Flüssigkeit, von welcher ein Tropfen auf einem Objektglase unter dem Mikroskop (50 bis 100fache Vergrösserung) klare, farblose verschieden grosse, in grösseren oder kleineren Gruppen zusammenhängende Kügelchen erkennen lässt. (Identitätsreaktion.)

5. Von der sub 3 bereiteten Lösung verdünne man 1 ccm auf 17 ccm mit destillirtem Wasser. Von der so erhaltenen Verdünnung (von ca. 1 : 1000) muss ein Tropfen, auf die Zunge gebracht, bitter und kratzend schmecken. Ein Tropfen in den Augenwinkel einer Katze eingetragen, muss noch erkennbare Mydriasis bewirken. (Identitätsreaktion.)

6. Bei der event. Bestimmung des Schmelzpunktes muss Rücksicht auf die Eigenschaft des Atropinsulfats genommen werden, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen, wodurch der Schmelzpunkt des Salzes herabgedrückt wird. Das zur Schmelzpunktbestimmung benützte Präparat muss daher zuvor sorgfältig getrocknet werden. Das Präparat schmelze bei 183° C. (Ein höherer Schmelzpunkt lässt auf eine Beimengung von Hyoscyaminsulfat schliessen, welches bei 206° schmilzt, ein niederer auf andere Alkaloidsulfate aus der Belladonna (z. B. Belladonninsulfat) oder Zersetzungsprodukte (Tropinsulfat) oder harzige Verunreinigungen.)

7. Um zu ermitteln, ob das untersuchte Präparat aus einem Atropin vom Schmelzpunkt 115,5° C. dargestellt wurde, nimmt man 0,1 g des Salzes, löst in 6 ccm dest. Wasser, übersättigt mit Kaliumcarbonatlösung, schüttelt die in einen kleinen Scheidetrichter gebrachte Lösung mit 6 ccm Aether aus, lässt nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die untere, wässrige ab, trocknet die Aetherlösung durch Schütteln mit etwas trockener Pottasche, dampft die filtrirte Aetherlösung in einem kleinen Schälchen ab und trocknet den Rückstand bei 100°. Die so dargestellte freie Base muss bei 115,5° C. schmelzen.

Aufbewahrung. Atropinsulfat gehört zu den direkten Giften und zu der Klasse Substanzen, welche in abgeschlossenen Räumen aufbewahrt werden müssen. Da durch Feuchtigkeit und die Luft dieses Präparat zersetzt wird, so muss es in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden.

Wirkung und Dosirung. Atropin wirkt auf das centrale Nervensystem und wird daher zur Beseitigung von Lähmungszuständen des Gehirns, welche beispielsweise bei Krämpfen, Morphinvergiftungen u. a. m. vorkommen, verwendet. Seine Hauptanwendung verdankt es der Eigenschaft, die Endigungen des Nervus oculomotorius zu lähmen, wodurch es Pupillenerweiterung hervorruft und die Accommodation aufhebt. Es ist durch diese Eigenschaft zu einem der wichtigsten Hülfsmittel der Augenheilkunde geworden. Man atropinisirt das Auge zu diagnostischen Zwecken, aber auch, um entzündliche Zustände der Iris durch Verdrängung von Blut aus den Gefässen zu verbessern. Man giebt es innerlich zu 0,0005 bis 0,001 gr 2 bis 3mal täglich gegen die Nachtschweisse der Phthisiker. Die grösste Einzelgabe, welche nach dem Arznei-

buche ohne beigesetztes Ausrufungszeichen vom Arzt verschrieben werden darf, beträgt 0,001, die grösste Tagesgabe 0,003 gr. Zu subcutanen Injektionen (bei Neuralgien, Krämpfen) ist die Dosis 0,0003 bis 0,001 gr in Wasser gelöst. Die letale Dosis ist 0,05 bis 0,20 gr. Die von Gräfe'schen Augentropfen sind eine Lösung von 0,05 (0,01 bis 0,05) gr in 10,0 Wasser. Ein Tropfen auf die Conjunctiva gebracht, bewirkt eine viele Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille. In Salben ist gewöhnlich das Verhältniss von 0,1 Atropinsulfat (mit einigen (5) Tropfen Weingeist verrieben) zu 10,0 Fett gebräuchlich. Da durch die Augentropfen in Folge von Verwechslung häufig Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange vorgekommen sind, so haben einige Regierungen in Deutschland vorgeschrieben, die Signatur oder das Gefäss noch besonders mit „Gift“ und den üblichen drei Kreuzen zu versehen.

Atropinpapier, *Charta atropinata. Paper impregnated with atropia Streatfield*, enthält im Quadratcentimeter 0,001 gr Atropinsulfat und besteht im Uebrigen aus einem sehr zarten Fliesspapier.

Auro-Natrium chloratum.

Natrium-Goldchlorid; Natrium-Aurichlorid; Chlorgoldnatrium; offizinelles Goldsalz; Gozzi'sches Goldsalz; Aurum chloratum s. muriaticum natronatum; Aurum sesquichloratum natronatum; Auri et Sodii Chloridum; Chlorure d'or et de sodium; Chloroaurate de sodium; Muriate d'or et de soude; Chlorid of gold and sodium.

13 Th. reines Gold werden unter gelindem Erwärmen gelöst in einer Mischung aus 16 Th. Salpetersäure und 48 Th. Salzsäure. Die Lösung wird mit 40 Th. Wasser verdünnt und werden darin 20 Th. reines, ausgetrocknetes Natriumchlorid aufgelöst. Die klare Flüssigkeit wird im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne gebracht.

Natriumgoldchlorid ist ein goldgelbes Pulver, welches in 2 Theilen Wasser vollständig, in Weingeist aber nur zum Theil löslich ist. Beim Glühen wird es unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Es darf bei Annäherung eines mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstabes keine Nebel geben. 100 Theile, im bedeckten Porzellantiegel langsam zum Glühen erhitzt, müssen nach dem Auslaugen des Rückstandes mit Wasser mindestens 30 Th. Gold hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

Geschichtliches. Das Gold, wegen seiner Unveränderlichkeit schon in der frühesten Zeit hoch geschätzt, stand in dem Ansehen, auch den menschlichen Körper unzerstörbar zu machen, falls es gelänge, es in denselben einzuführen. Daher war die Aufsuchung der Darstellung eines *Aurum potabile* eine Hauptaufgabe der Alchymisten. Im 8. Jahrhundert kannte man schon die Auflöslichkeit des Goldes in Königswasser. Das *Aurum potabile* der späteren Zeit war eine Lösung des Goldchlorids in Aether. Paracelsus verband Goldchlorid mit Quecksilberchlorid und rühmte diese Mischung als eine Universalarznei. Lecoq, Arzt in Paris, empfahl 1540 eine gleiche Mischung als spezifisches Mittel gegen die damals herrschende Syphilis. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts kam das Goldchlorid als Arzneimittel ganz in Vergessenheit, an seiner Stelle figurirte *Aurum fulminans* (Dispensat. Brandenburgicum) gegen Katarrhe, Durchfall, Krämpfe etc. Eine Vorschrift zur Darstellung rührt von Kunckel her (Laborat. chym. Part. III. cap. 13 p. 276). Im Jahre 1810 wurde das Goldchlorid von einem französischen Arzte mit Namen Chrestien wiederum als Antisyphiliticum em-

pfohlen. Andere französische Aerzte folgten dieser Empfehlung, benutzten es auch als Mittel gegen Drüsenverhärtungen, Zungenkrebs etc., aber wie es scheint, ohne befriedigendes Resultat. Unter Figuier's und Chrestien'schem Salze versteht man in Frankreich das Natrium-Aurichlorid ($Au Cl_3 . Na Cl + 2H_2O$), unter Gozzi's Salz das mit Natriumchlorid vermischte.

Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass der Chemiker unter Natriumgoldchlorid die Verbindung $Au Cl_3 . Na Cl + 2H_2O$ versteht, während das Arzneibuch unter dem gleichen Namen eine Mischung aus etwa 3 Th. dieser Verbindung mit 2 Th. Kochsalz aufgenommen hat.

Darstellung. Die Vorschrift des Arzneibuches setzt die Anwendung von reinem Golde voraus, wie solches z. B. von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt zu beziehen ist. Unter diesen Umständen ist der Vorschrift des Arzneibuches kaum etwas hinzuzufügen.

Mit Vortheil kann man bei der Darstellung auch ausgehen von solchen Goldmünzen, welche aus fast reinem Golde bestehen und nur einen geringen Zusatz von Silber enthalten, wie z. B. die Kremnitzer und alten Holländischen Dukaten. Geht man dagegen von Bruchgold aus, welches als Verunreinigungen Kupfer, Silber und Blei enthält, so ist man gezwungen, aus diesen zunächst reines Gold darzustellen und dieses weiter zu verarbeiten.

Wenn man nun nicht reines Gold zur Hand hat, wohl aber irgend ein mit Silber legirtes Gold, wie die oben erwähnten Dukaten, so muss man, um den Natriumchloridzusatz genau zu bestimmen, trocknes Aurichlorid darstellen. Dieser letztere Fall wird wohl der häufigere sein. Von dieser Voraussetzung ausgehend, sei folgende Vorschrift gegeben:

In einen gläsernen Kolben giebt man vorsichtig den zusammengebogenen, event. etwas flach geschlagenen Dukaten oder das mit Silber legirte Gold und übergiesst es mit einer $4\frac{1}{2}$fachen Menge Königswasser (*Acidum chloro-nitrosum*), oder einer Mischung aus 48 Th. reiner Salzsäure (1,124 spez. Gew.) und 16 Th. reiner Salpetersäure (1,153 spez. Gew.). Man setzt auf den Kolben ein kleines Glastrichterchen und stellt an einem lauwarmen Orte bei Seite. Schalen sind hier weniger gut angebracht, weil stets etwas von der Lösung über den Rand hinwegspritzt. Mehr als laue Wärme im Anfange würde nur eine unnöthige Entwickelung von Chlor zur Folge haben. Gegen das Ende der Operation unterstützt man die Lösung des letzten Goldrestes durch stärkeres Erwärmen und setzt, wenn es nöthig sein sollte, noch etwas Königswasser hinzu. Die gelbe Lösung giesst man in eine Porzellanschale und bringt sie im Wasserbade bis zur Sirupconsistenz, um sie von überschüssiger Salzsäure und den Stickstoffoxyden möglichst zu befreien. Erkaltet stellt die Salzmasse eine Verbindung von Aurichlorid mit Salzsäure dar, vermischt mit Silberchlorid. Sie wird in kaltem destill. Wasser gelöst, behufs Absonderung des Silberchlorids durch ein kleines, tarirtes, vorher mit Wasser genässtes Filter gegossen und das Filter mit Hilfe einer Spritzflasche mit Wasser völlig ausgewaschen. Das Filter mit dem Silberchlorid wird getrocknet und das Gewicht des letzteren bestimmt. Sein Gewicht mit 0,7526 multiplicirt ergiebt die mit dem Golde in den Goldmünzen legirt gewesene Silbermenge, welche in Abzug zu bringen ist. Da auf 13 Theile reinen Goldes 20 Th. trockenes Natriumchlorid zu nehmen sind, so erfährt man die Menge des letzteren durch Multiplication der Goldmenge mit 1,539. Die Wassermenge soll das Doppelte der Natriumchloridmenge betragen.

Das Filtrat enthält das Gold als saures Aurichlorid oder Chlorwasserstoff-Aurichlorid, $Au Cl_3 . H Cl + 4H_2O$, dessen Molekulargewicht etwas mehr als doppelt so gross ist, als dasjenige des darin vorhandenen Goldes. Hiernach lässt sich also auch der nöthige Wasserzusatz neben dem Natriumchloridzusatz leicht berechnen. 13 Th. Gold geben circa 27 Th. Chlorwasserstoff-Aurichlorid $Au Cl_3 . H Cl + 4H_2O$.

Wenn das Natriumchlorid durch Umkrystallisation gereinigt war, so erfordert es keine Filtration. Sind sichtbare Staubtheile vertreten, so filtrirt man die Lösung (Gold- und Natriumchloridlösung) durch ein Bäuschchen lockerer Glaswolle und bringt sie dann unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne. Das Abdampfen und Eintrocknen der Lösung hat im Wasserbade zu geschehen, weil bei einer Temperatur über 120° C., die sich beim Gebrauch der freien Flamme kaum vermeiden lässt, Chlor entweicht und das Salz zum Theil in Aurochlorid übergeht. Das gehörige Austrocknen im Wasserbade erfordert zwar einige Stunden längere Zeit, doch sichert es auch die

Güte des Präparats. Sobald die Lösung bis zur dünnen Sirupconsistenz eingeengt ist, rührt man mit einem Glasstabe fortwährend um, um die Abscheidung von grösseren Kochsalzkrystallen zu verhüten. Während dieser Operation hat man besonders Staub fernzuhalten. Organische Substanzen (Staub) wirken hier ebenso reducirend wie bei den Silberpräparaten. Da das Natriumaurichlorid etwas hygroskopisch ist, wird es, völlig ausgetrocknet, noch warm mit einem erwärmten Pistill zerrieben und alsbald in kleine Fläschchen geschüttet, welche man gut verkorkt und paraffinirt.

Die Auflösung des Goldes beruht darauf, dass sich beim Zusammenwirken von Salzsäure mit Salpetersäure freies Chlor und Chlorverbindungen von Stickstoffoxyden bilden, welche wie Chlor auf Gold einwirken, d. h. dasselbe auflösen. Der endgültige Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{8\,HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Chlorwasserstoff-Aurichlorid}}{2\,[Au\,Cl_3\,.\,HCl]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + 4\,H_2O.$$

In Lösung befindet sich zunächst die Verbindung von Aurichlorid mit Salzsäure, d. i. Chlorwasserstoff-Aurichlorid $Au\,Cl_3\,.\,HCl + 4\,H_2O$. Bringt man zu derselben Natriumchlorid, so verdrängt das letztere die Salzsäure unter Bildung von Aurichlorid-Natriumchlorid, $Au\,Cl_3\,.\,NaCl + 2\,H_2O$, welches ein sehr viel beständigeres Salz, d. h. weniger hygroskopisch ist, als das reine Aurichlorid oder das Chlorwasserstoff-Aurichlorid.

Der Natriumchloridzusatz, welchen das Arzneibuch vorschreibt. ist höher bemessen, als zur Bildung jener Verbindung nothwendig sein würde.

Die Darstellung des Präparates im pharmaceutischen Laboratorium empfiehlt sich nur zu Uebungszwecken.

Eigenschaften. Das lufttrockne, nach der Vorschrift des Arzneibuches dargestellte Salz besteht aus 61 bis 62 Proc. Natrium-Aurichlorid, 35 bis 37 Proc. Natriumchlorid und 2 bis 4 Proc. Wasser. Auch sind häufig kleine Mengen (bis zu 1 Proc.) Chlorwasserstoff-Aurichlorid anwesend. Der Goldgehalt beträgt 30 bis 30,8 Proc. Das Präparat ist also keine chemische Verbindung wie das krystallisirte Natriumaurichlorid (*Sal Auri Figuieri*, $Au\,Cl_3\,.\,NaCl + 2\,H_2O$, welches 49,5 Proc. Gold enthält, entsprechend 76,25 Aurichlorid), sondern es ist ein Gemisch aus 61 bis 62 Proc. Natrium-Aurichlorid und 38 bis 39 Proc. Natriumchlorid.

Das offizinelle Salz bildet ein goldgelbes, trocknes krystallinisches Pulver von unangenehmem, metallischem, scharfem, styptischem Salzgeschmacke. Es ist, falls reines Natriumchlorid verwendet wurde, kaum hygroskopisch. Es ist löslich in 2 Th. Wasser, nur zum Theil löslich in Weingeist, welcher nur das Natrium-Aurichlorid löst, das Natriumchlorid ungelöst lässt. Wenig löslich ist es in Aether. Die Lösungen sind von saurer Reaktion. Obgleich das krystallisirte Natrium-Aurichlorid durch Tageslicht kaum zersetzt wird, so ist das Präparat des Arzneibuches, wenn es durch Erhitzen eines Theiles des Krystallwassers beraubt ist, gegen Licht nicht indifferent und erleidet mit der Zeit und nach dem Grade des einwirkenden Lichtes eine geringe Reduktion. Wenn das Präparat auch nicht hygroskopisch ist, vorausgesetzt, dass es mit reinem Natriumchlorid bereitet wurde, so nimmt es doch an der Luft 5 bis 6 Proc. Feuchtigkeit auf, ohne feucht zu erscheinen. In Folge dieses Umstandes tritt der Goldgehalt zurück.

Zu den Identitätsreaktionen gehört, dass aus der wässerigen Lösung Ferrosulfat oder Ferrochlorid metallisches Gold abscheiden. Oxalsäure bewirkt dieselbe Abscheidung, jedoch erst beim Erhitzen, indem zunächst Blaufärbung und dann Abscheidung des rothbraunen Goldmetalles stattfindet.

Die wässerige Lösung färbt die Zeugfaser, Papier, die Haut schön roth, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichtes. Stannichlorid enthaltende Stannochloridlösung erzeugt in der Goldlösung, selbst bei 100000facher Verdünnung eine rothe bis rothbraune Trübung (Cassius'scher Goldpurpur). Kaliumferrocyanid färbt die Goldlösung smaragdgrün.

Ein Tropfen der Lösung auf Stanniol gesetzt verwandelt sich sofort in eine schwarze oder braunschwarze Flüssigkeit.

Aufbewahrung. Das Goldsalz findet seinen Platz in der Reihe der stark wirkenden Arzneistoffe in dicht geschlossenem Glase und vor Tageslicht geschützt.

Prüfung. Das Arzneibuch fordert, dass das Natrium-Aurichlorid möglichst frei von Chlorwasserstoff-Aurichlorid sei, dass also die Austrocknung des Salzes nicht zu früh abgebrochen wurde, denn dieses Chlorwasserstoff-Aurichlorid dunstet bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 18° C.), besonders bei Gegenwart von Natriumchlorid, stets Spuren Chlorwasserstoff ab, welche ihm anhaften, bis Luft oder Wärme sie beseitigen. Der Oeffnung des geschüttelten und dann geöffneten Standfläschchens nähert man einen Glasstab, welcher mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtet ist. Es dürfen sich keine Salmiakdämpfe sichtbar machen.

Das Goldsalz muss ein trocknes Pulver darstellen, wenn man dasselbe auf den Goldgehalt prüfen will, im anderen Falle ist eine Trocknung zuvor nothwendig. Ein halbes Gramm des trocknen Salzes, in einem bedeckten Porzellantiegelchen geglüht und der Rückstand durch Auswaschen (durch wiederholtes Aufgiessen von warmem Wasser, Absetzenlassen und Dekantiren) vom anhängenden Natriumchlorid befreit, muss mindestens 0,15 gr trocknes Goldmetall zurücklassen. 13 Th. Gold erfordern zur Bildung des Doppelsalzes

$$Au\,Cl_3 . Na\,Cl + 2H_2O = 3{,}88 \text{ Th. Natriumchlorid}$$

und das Gewicht des aus 13 Th. Gold gebildeten Doppelsalzes ist = 26,26 Th. — Das Arzneibuch aber lässt an Stelle von 3,88 Th. Natriumchlorid 20 Th. Na Cl zusetzen. Mithin beträgt die Ausbeute an dem Präparat des Arzneibuches aus 13 Th. Gold = 26,26 + (20 — 3,88) = 42,38 Th. In diesen sind 26,26 Th. der chemischen Verbindung $Au\,Cl_3 . Na\,Cl + 2H_2O$ mit 16,12 Th. Na Cl gemischt vorhanden, oder in Procenten: Das trockne Präparat des Arzneibuches enthält 61,9 Proc. $Au\,Cl_3 . Na\,Cl + 2H_2O$ (mit 30,6 Proc. Au) und 38,1 Proc. Na Cl. Würde das Goldsalz Feuchtigkeit enthalten, so würde 1 gr weniger als 0,3 Gold ausgeben. Es ist daher nöthig, das vorräthige Goldsalz, welches immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen haben wird, vor der Prüfung durch gelindes Erwärmen zu trocknen, erst hierauf 0,5 gr abzuwägen und den Goldgehalt zu bestimmen.

Das zu Schmucksachen etc. verarbeitete Gold ist niemals rein, weil es in diesem Zustande zu weich und der Abnutzung zu sehr unterworfen ist. Man findet es daher in verschiedenen Verhältnissen mit Silber oder Kupfer oder mit diesen beiden Metallen zugleich legirt.

Für pharmaceutische Präparate ist das Gold der Dukaten, welches mit durchschnittlich 1 Proc. Silber legirt ist, hinreichend rein. Das Silber wird bei seiner Auflösung als Chlorsilber abgeschieden. Zur Verwerthung von Bruchgold, das gewöhnlich eine Legirung des Goldes mit verschiedenen Mengen Silber und Kupfer ist, stellt man Gold auf folgende Weise rein dar: Nachdem das Gold, 1 Th., wenn nöthig, äusserlich mit Sodalösung gereinigt ist, übergiesst man es in einem Kolben mit der 4fachen Menge Königswasser und löst in der Weise, wie oben unter Auro-Natrium chloratum angegeben ist, auf. Die Lösung wird bis zur Sirupconsistenz abgedampft, der Rückstand in der 30fachen Menge destill. Wasser gelöst, filtrirt (um gegenwärtiges Chlorsilber abzusondern) und nun mit etwas schwefelsaurer Natronlösung versetzt. Ist nämlich (von Löthungsstellen herrührend) Blei gegenwärtig, so muss dieses erst als schwefelsaures Bleioxyd gefällt und durch Filtration beseitigt werden. Die klare Goldlösung wird nun mit einer filtrirten Lösung aus 8 Th. reinem Eisenvitriol (krystallisirtem Ferrosulfat) in 40 bis 50 Th. Wasser und 1 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure gemischt. Das Gold fällt als Metall in Gestalt eines braunen Pulvers nieder. Das Ferrosulfat ($FeSO_4$) entzieht nämlich dem Goldchlorid ($Au\,Cl_3$) alles Chlor, verwandelt sich in Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ und in Ferrichlorid ($Fe_2\,Cl_6$), welche gelöst bleiben, und das Gold fällt nieder.

$$\underset{\text{Aurichlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Ferrisulfat}}{2[Fe_2(SO_4)_3]} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{Fe_2Cl_6}$$

$$\underset{\text{Aurichlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Ferrochlorid}}{6\,FeCl_2} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Ferrichlorid.}}{3\,Fe_2Cl_6}$$

Die Reduktion mittels Oxalsäure erklärt folgende Formel:

$$\underset{\text{Aurichlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{3\,C_2H_2O_4} = \underset{\text{Gold}}{2\,Au} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff.}}{6\,HCl}$$

Durch das Entweichen der Kohlensäure entsteht während der Reduktion ein Aufschäumen. Das rothe Goldpräcipitat wird erst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Wirkung und **Anwendung.** Das Präparat des Arzneibuches wirkt äusserlich angewendet schwach ätzend, färbt die Haut violett und schliesslich schwarz. Ob dasselbe, innerlich gereicht, die ihm zugeschriebene Wirkung auf den Geschlechtstrieb, auf Menstruation und Diurese hat, ist nicht sicher erwiesen. Ein längerer Gebrauch führt Speichelfluss herbei. Man giebt es innerlich in Dosen von 0,003 bis 0,006 bis 0,05 in Pillen oder Lösung bei Syphilis, Krebs, Rheumatismus, Scrophulosis, Veitstanz, Phthisis, ohne nachweisbaren Nutzen, äusserlich zu Einreibungen in Zunge und Zahnfleisch bei Syphilis (mit Talcum oder Bolus gemischt!).

Die Pillenform ist wegen der leichten Reducirbarkeit des Goldes nicht zu empfehlen; Lösungen sind in vor Licht geschützten Gläsern abzugeben.

Auro-Natrium chloratum wird auch dann abgegeben, wenn der Arzt *Aurum chloratum* oder *Aurum muriaticum* verordnet.

Für technische Zwecke wird das Präparat bisweilen in den Apotheken verlangt: für photographische Zwecke (das Tönen der Bilder geschieht durch Chlorgold, indem sich eine höchst feine, bräunliche Goldschicht auf die Bilder niederschlägt), ferner zur galvanischen Vergoldung, z. B. zum Vergolden der Nadelöhre.

Balsamum Copaïvae.

Copaivabalsam; Oléo-résine ou baume de Copahu; Balsam of Copaiba.

Der Harzsaft südamerikanischer Copaifera-Arten, vorzüglich der *Copaïfera officinalis* und der *C. guianensis*. Klare, gelbbräunliche, gar nicht oder nur schwach fluorescirende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche und anhaltend scharfem und bitterlichem Geschmacke.

Man wähle die dickflüssigeren Sorten von 0,96 bis 0,99 spez. Gewichte, welche, im Wasserbade abgedampft, hellbraunes, nach dem Erkalten klares und sprödes Harz zurücklassen.

Man verdünne 1 Theil Copaivabalsam mit 20 Theilen Schwefelkohlenstoff und schüttele diese Lösung mit einigen Tropfen eines abgekühlten Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure; dabei darf sich eine rothe oder violette Färbung nicht einstellen. — 1 Theil Copaivabalsam, mit 5 Theilen Wasser von 50° kräftig geschüttelt, gebe ein trübes Gemenge, das sich im Wasserbade bald wieder in zwei klare Schichten trennen muss.

Zu 1 g Copaivabalsam, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol setze man 10 Tropfen Phenolphthaleïnlösung und lasse Normal-Kalilauge, ver-

dünnt mit 3 Raumtheilen absolutem Alkohol, zufliessen, bis die Flüssigkeit eben beginnt, roth zu werden. Nachdem die Anzahl der hierzu verbrauchten ccm Lauge festgestellt ist, setze man von letzterer noch 20 ccm zu, erwärme die gesammte Flüssigkeit während einer Viertelstunde auf dem Wasserbade und bestimme durch Zurücktitriren mit Normal-Salzsäure, ob ein Theil der nachträglich zugegebenen 20 ccm Lauge von dem erwärmten Balsam gebunden worden ist. Dieses darf höchstens in sehr geringem Betrage der Fall sein; die bis zum Verschwinden der Rothfärbung erforderliche Menge Salzsäure muss ganz oder doch nahezu die gleiche sein, wie diejenige, welche von 20 ccm der genannten Lauge für sich beansprucht wird.

Geschichte. In einem Bericht des Petrus Martyr an Leo X. wird ein auf einer amerikanischen Insel (Trinidad?) wachsender harzliefernder Baum „copei" erwähnt. Um 1600 erwähnt ein portugiesischer Mönch einen grossen Baum „cupayba", dessen durch Einschnitte in den Stamm erhaltenes klares Oel als Heilmittel benutzt werde. 1636 findet sich in der Amsterdamer Pharmakopoe „Balsamum copaeyvae" aufgeführt.

Abstammung. Der Copaivabalsam stammt von verschiedenen, in Südamerika heimischen Arten der Gattung Copaifera, Familie der Caesalpiniaceae: *Copaifera officinalis* L. (Copaifera Jacquini Desf.) (Fig. 80) in ganz Guyana, in den Küstenländern von Venezuela und Columbien bis Panama, auf Trinidad; *Copaifera guianensis* Desfontaines (wahrscheinlich Copaifera bijuga Hayne), anscheinend im ganzen östlichen Theile des äquatorialen Südamerika; *Copaifera coriacea* Martius (Copaifera cordifolia Hayne) in den brasilianischen Provinzen Bahia und Piauhy; *Copaifera Langsdorffi* Desf. (Copaifera nitida Hayne) in den brasilianischen Provinzen S. Paolo, Minas Geraes, Goyaz, Matto Grosso, Bahia, Ceara. Ferner liefern noch in Brasilien Balsam: *Copaifera confertiflora*, *oblongifolia* und *rigida*.

Die Copaifera-Arten sind selten buschig, meist stattliche Bäume, bis 30 m und darüber hoch, mit reich belaubter Krone, gefiederten Blättern, schönen weissen, vielblüthigen Rispen und einsamiger Hülse. — Der Balsam findet sich in bis zu 2 cm weiten Gängen, die, im Holz und in den äusseren Partien des Markes befindlich, den ganzen Stamm durchziehen. Nach den Untersuchungen von Tschirch (Sitzungs-Ber. d. Ges. naturforsch Freunde z. Berlin 1889 No. 9) sind diese Gänge ursprünglich schizogen, und erweitern sich, wahrscheinlich durch den Druck, den das massenhaft erzeugte Sekret auf die Umgebung ausübt, wobei in geringerem Maasse eine Auflösung der umgebenden Zellhäute stattfindet, als man bisher annahm, vielmehr sind die Membranen der den Canal auskleidenden Zellen nur stark obliterirt (zusammengepresst), nicht aufgelöst.

Die **Gewinnung** geht in der Weise vor sich, dass der Sammler in etwa 60 cm Höhe über dem Boden ein Loch in den Baum bis in das Kernholz hinein haut, in dieses Loch eine Rinne steckt und vermittels derselben den sehr reichlich ausfliessenden Balsam in ein darunter gesetztes Gefäss leitet. Die Ausbeute ist eine sehr bedeutende, sie kann bis 48 Liter betragen. Nicht selten sind die Bäume so mit Balsam erfüllt, dass sie platzen und denselben nach aussen ergiessen.

Handelswaare. Aus den verschiedenen Gewinnungsdistrikten wird der Balsam entsprechenden Hafenplätzen zugeführt, von denen aus er exportirt wird und deren Namen die verschiedenen Sorten im Handel führen, so Para (Brasilien), Demerara (Guyana), Maturin, Maracaibo (Venezuela), Carthagena (Columbien). Wennschon es unzweifelhaft ist, dass der Balsam, besonders in Bezug auf Farbe und Consistenz, nach den verschiedenen Häfen und damit auch Gewinnungsdistrikten und Stammpflanzen differirt, so ist es doch nicht leicht, bestimmte Sorten aufzustellen. Gegenwärtig sind dickflüssiger Maracaibobalsam und dünnflüssiger Parabalsam vorzugsweise im Handel. Ersterer steht etwas höher im Preise, er wird im Nordwesten von Venezuela gesammelt und stammt nach Engler von *Copaifera officinalis*. Die Parasorte kommt aus den nördlich des Amazonas gelegenen Grenzgebieten Brasiliens und Venezuelas und aus östlichen, am Trombetes und Nhamunda gelegenen Gegenden. Sie wird von

Copaifera Guianensis und einer zweifelhaften, als C. multijuga Hayne bezeichneten Art gesammelt.

Ausser den genannten Gegenden liefern auch die Antillen wenig geschätzten Balsam. Er ist dickflüssig, trübe und von terpentinartigem Geruch.

Hin und wieder aus andern Gegenden Südamerikas vorkommender Balsam stammt vielleicht garnicht von Copaifera-Arten ab; so liefert *Oreodaphne opifera* Nees in Venezuela einen Balsam, der dem Sassafrasoel ähnlich ist.

Der sogenannte Ostindische Copaivabalsam ist der von *Dipterocarpus*-Arten (Dipterocarpus alatus Roxb., angustifolius Wight et Arnott, gracilis Blume, hispidus Thwaites, incanus Roxb., litoralis Blume u. s. w.) gelieferte Gurjun- oder Gardjanbalsam. Ebenfalls dem Copaivabalsam ähnlich ist ein von *Hardwickia pinnata* Roxb. (Caesalpiniaceae) in Ostindien stammender Balsam. Er ist im reflektirten Lichte fast völlig schwarz.

Fig. 80. Zweig von Copaifera officinalis L. (nach Baillon).

Eigenschaften. Der Copaivabalsam hat die Consistenz eines mehr oder weniger dickflüssigen fetten Oeles, eine gelbe bis bräunliche Farbe, er ist klar und durchsichtig, stark lichtbrechend, nicht oder unbedeutend fluorescirend, von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch. (Parabalsam ist zuweilen fast farblos und sehr dünnflüssig.) Der Geschmack ist unangenehm bitterlich, ölig, schwach gewürzhaft, hintennach scharf und brennend und bleibt lange auf der Zunge, besonders am Hintertheile des Gaumens zurück. Der Balsam ist mit Benzol, Benzin, Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in jedem Verhältnisse klar mischbar, mit Amylalkohol und wasserfreiem Weingeist meist klar,

selten trübe mischbar, in Wasser unlöslich, doch nimmt warmes Wasser, mit dem Balsam geschüttelt, Geruch und Geschmack an. In den ersten zugemischten Volumen Petroläther, ist der Balsam nach Praël klar löslich, bei weiterem Zusatz tritt Trübung und allmählich Abscheidung von Flöckchen ein. In der Wärme des Wasserbades eingetrocknet, muss er einen bei 15—20° Wärme harten, klaren, höchstens bräunlich gefärbten, zerreiblichen Rückstand geben. Das spez. Gew. beträgt 0,916—0,995 (roher Angosturabalsam hatte nach Praël (1,009). Das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl ist verschieden, Flückiger fand Trinidadbalsam von Copaifera officinalis, ferner Sorten von Maturin und Maracaibo rechtsdrehend, Parabalsam dagegen linksdrehend.

Bestandtheile. Der Copaivabalsam ist eine Auflösung von Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Oeles. Das Harz ist in Alkohol, Benzin und Amylalkohol löslich. Es besteht zum grössten Theil aus amorphen Säuren, deren Salze ebenfalls amorph sind. Nach Hlasiwetz gehören sie zu den Terpenharzen von der Formel $2(C_{10}H_{16}) + 3O$ oder $C_{20}H_{32}O_2 + H_2O$. Neben den amorphen Säuren enthält das Harz auch krystallisirbare Bestandtheile, von denen sich geringe Mengen schon bei längerer Aufbewahrung des Balsams abscheiden können. Schweitzer erhielt eine krystallinische Copaivasäure, als er Balsam (9 Th.) mit Ammoniak von 0,95 spez. Gew. (2 Th.) der Kälte aussetzte, wobei sich eine Säure ausschied, welche Rose nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt fand. Flückiger vermochte diese Beobachtung nicht zu wiederholen, dagegen hält er Krystalle, die er in Trinidadbalsam von Copaifera officinalis beobachtete, für mit den Schweitzer'schen identisch: sie schmelzen bei 160—170° zu einer amorphen Masse, die aber nach Berührung mit Weingeist sofort wieder krystallisirt. Sie lösen sich in erwärmtem Balsam, kommen aber nach einigen Wochen auf's Neue zum Vorschein. — Eine andere, ebenfalls krystallisirende Säure, die Oxycopaivasäure gewann Fehling aus dem Absatze eines Parabalsams, die Krystalle schmelzen bei ungefähr 120°; es kommt ihr die Formel $C_{20}H_{28}O_3 . H_2O$ zu.

Aus einem Maracaibobalsam stellte Strauss Metacopaivasäure dar, indem er denselben mit Aetzlauge kochte, das aufschwimmende Oel abschied und die davon getrennte wässerige Flüssigkeit mit Salmiak versetzte. Es wurden amorphe Säuren abgeschieden und in der Flüssigkeit gelöst blieb metacopaivasaures Ammonium, woraus die Säure mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt 205°, Zusammensetzung $C_{22}H_{34}O_4$.

Zu Resultaten, die von Vorstehendem recht erheblich abweichen, ist Brix (Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. zu Wien. Abth. II, No. 6, pg. 459. 1881) gelangt bei Untersuchung von Maracaibobalsam. Er erhielt ein braunes, in Alkohol und Aether lösliches und ein gelbliches, in Alkohol schwer, in Aether leichter lösliches, etwas über 85° schmelzendes Hartharz, ein amorphes, zähschmieriges Weichharz und eine krystallinische Säure, deren Identität mit der Metacopaivasäure nicht mit Sicherheit festzustellen war. Nach demselben ist auch die käufliche Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Schmelzpunkt 126—129°, aus Gurjunbalsam dargestellt und bildet einen Diacetyläther.

Nach Posselt (Annal. d. Chem. u. Pharm. 69, 71) enthält der Balsam ein amorphes, indifferentes Harz, das sich durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegen lässt. Ferner konnte Posselt aus dünnflüssigem Parabalsam gar keine krystallisirbare Säure, sondern nur ätherisches Oel und indifferentes Harz gewinnen. Ebenso konnten Bergmann, Buchheim und Bernatzik (Prag. Vtljschr. 240. 1868) aus verschiedenen Sorten keine krystallisirbaren Antheile gewinnen. Wie man sieht, sind die Angaben je nach der Sorte des Balsams etwas schwankend.

Das ätherische Oel gewinnt man durch Destillation des Balsams für sich oder mit Wasser oder indem man den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt, das sich oben abscheidende Oel entwässert und mit Chlorcalcium rektificirt. Es zeigt ebenfalls nach den Sorten einige Unterschiede.

Der Gehalt schwankt von 18—87%. Meist ist es ein wasserhelles, dünnes Oel von 0,88—0,91 spez. Gew., bei 215—260° siedend, bei — 26° theilweise krystallinisch erstarrend. Geruch gewürzhaft, Geschmack brennend, scharf, Reaktion neutral. Dampfdichte nach Strauss 9,5, Formel $C_{20}H_{32}$. Unlöslich in Wasser, löslich in 2,5 Th. absolutem, 8 Th. rektificirtem Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff. Molekularrotationsvermögen nach Soubeiran und Capitaine 34,18 links. Bei längerem Kochen wird es braun und dickflüssig, verbindet sich mit Jod ohne Verpuffung, verpufft mit rauchender Salpetersäure, während schwächere Salpetersäure es in eine harzartige Masse verwandelt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in das Oel, so scheiden sich beim Abkühlen weisse.

prismatische Krystalle von salzsaurem Copaivaöl (Copaivacampher), $C_{20}H_{32}4HCl$ aus, die bei 77° schmelzen, bei höherer Temperatur sich zersetzen, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und leicht in Aether lösen.

Ein ätherisches Oel aus Parabalsam hatte nur 28,55 Rotationsvermögen und schied beim Behandeln mit Salzsäuregas keine Krystalle ab.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist nach Brix ein Terpen, $C_{20}H_{32}$, Siedepunkt 250 bis 260°, spez. Gew. 0,892, es färbt sich mit Salzsäuregas dunkelviolettblau, ohne Krystalle abzuscheiden, giebt mit Chromsäure Terephtalsäure. Beim Destilliren von wasserhaltigem Oele mit Natrium erhielt Brix blaues Copaivaölhydrat, dunkelblaues Oel, Siedepunkt 252—260°, löslich in Aether, Alkohol und fetten Oelen; es liefert beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid das ursprüngliche Terpen.

Ausserdem enthält der Copaivabalsam einen besonderen Bitterstoff, den man durch Auskochen mit Wasser erhält. Die Lösung röthet Lackmus und giebt mit Gerbsäurelösung einen starken Niederschlag.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt 4 Prüfungen:

1. Die Prüfung des Verdampfungsrückstandes. 2. Die Flückiger'sche Probe auf Verfälschung mit Gurjunbalsam. 3. Die Prüfung mit Wasser auf Coniferenprodukte, Sassafrasöl, die Constatirung der Abwesenheit von Estern nach Kremel-Dieterich. 4. Der Balsam kann mit fetten Oelen, Terpentinöl, Sassafrasöl Gurjunbalsam, Venetianischem Terpentin und Harzöl (Oleum Resinae Pini) verfälscht vorkommen. Wir geben im Nachfolgenden neben den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen aus den zahlreich vorgeschlagenen diejenigen, die in erster Linie dem praktischen Bedürfniss genügen.

1. Die Prüfung des Verdampfungsrückstandes nimmt man vor, indem man einen kleinen Tropfen des Balsams im Wasserbade auf einem Objektträger, einen zweiten ebenfalls auf einem Objektträger über dem Cylinder einer Petroleumlampe unter Hin- und Herbewegen verdampft. Besonders im zweiten Falle verläuft der Tropfen auf dem Glasplättchen. Während des Abdampfens ist es angezeigt, eine Geruchsprüfung vorzunehmen, da sich eine erhebliche Beimengung von Coniferenharzen hierbei leicht verräth. Der Verdampfungsrückstand soll hart, durchsichtig, klar, glänzend, je nach der Farbe des Balsams farblos oder bräunlichgelb oder bräunlich sein. Ist der Rückstand trübe, so ist eine Verfälschung wahrscheinlich, doch giebt ein mit Colophonium oder anderen Coniferenharzen verfälschter Balsam einen klaren Rückstand wie ein unverdächtiger. Sind unter dem Mikroskope zahlreiche kleine, meist zu Gruppen vereinigte Krystalle zu sehen, so ist eine Verfälschung mit Gurjunbalsam wahrscheinlich. Fette Oele, auch Harzöl, machen den Fleck klebrig, Colophonium, Terpentin und ähnliche Harze, sowie Harzöl machen ihn weich.

2. Die Prüfung auf Gurjunbalsam (Prüfung mit Schwefelkohlenstoff etc.). Der Anweisung des Arzneibuches bezüglich Ausführung der Reaktion ist Nichts hinzuzusetzen. Dagegen ist noch Folgendes zu erwähnen.

Man erhält reinere Farben, wenn man von dem zu untersuchenden Balsam das Oel abdestillirt, dieses rektificirt und die zuletzt übergehenden Theile, die das Gurjunbalsamöl vorzugsweise enthalten würden, untersucht. Eine Vermengung des Copaivabalsams mit rohem Gurjunbalsam ist an und für sich wenig wahrscheinlich, da derselbe den Copaivabalsam dunkel färbt und ihm vor allen Dingen, schon bei geringem Zusatz (5 Proc.) eine starke Fluorescenz ertheilt. Doch ist daran zu erinnern, dass bereits oben angeführt wurde, dass auch ein unverfälschter Copaivabalsam in geringem Maasse fluoresciren kann. Ein Zusatz von ätherischem Oel des Gurjunbalsams ist besonders dann beliebt, wenn der Copaivabalsam mit Colophonium verfälscht und dadurch zu dickflüssig wurde. Die Anwesenheit von Gurjunbalsam lässt also mit einiger Wahrscheinlichkeit gleichzeitig auf Colophonium schliessen. Durch einen Zusatz von Gurjunbalsam wird die Mischbarkeit des Copaivabalsams mit Amylalkohol und Petroläther aufgehoben.

Wird die Flückiger'sche Probe also bei Anwesenheit von Gurjunbalsam eine Reaktion geben, so ist auf der andern Seite nicht ausser Augen zu lassen, dass nach Hager einige Copaivabalsam-Sorten vorkommen, die eine sehr ähnliche Reaktion geben und nur insofern abweichen, als der violetten Farbe eine rothbraune vorangeht.

Aehnlich verläuft dieselbe mit mehreren Sorten Harzöl, nur ist hier die violette Farbe schwach braun nuancirt. Mischungen aus Gurjunbalsam mit einigen Sorten Harzöl oder einigen Sorten Copaivabalsam geben bei dieser Reaktion ebenfalls eine violette Färbung, jedoch tritt diese bei Gurjunbalsam gewöhnlich um einige Minuten schneller und intensiver ein.

3. Nach Vorschrift des Arzneibuches soll man 1 Th. Copaivabalsam mit 5 Th. Wasser von 50° kräftig schütteln, es entsteht ein trübes Gemenge, welches sich im Wasserbade bald (d. h. etwa in einer Stunde) wieder in zwei klare Schichten trennen muss. Die Forderung, dass beide Schichten sich klar absetzen sollen, ist als eine zu strenge zu bezeichnen. Es würde genügt haben, wenn verlangt worden wäre, dass beide Schichten, die untere wässerige und die obere balsamische, deutlich geschieden und fast klar sind. Auch bei reinen Balsamen ist die grössere oder geringere Klarheit von mancherlei Umständen abhängig. So giebt nämlich Maracaibobalsam und Maturinbalsam in der Regel keine klaren Schichten. Doch erwähnen Gehe u. Comp. ausdrücklich, dass ihnen andererseits gerade Maracaibobalsam vorgekommen sei, der die Probe aus gehalten habe. Im Allgemeinen scheinen dünnflüssige Sorten der Anforderung des Arzneibuches eher zu entsprechen, womit auch die Angabe von Gehe u. Comp. stimmt, dass ein älterer Balsam, der also im Laufe der Zeit von seinem Gehalt an ätherischem Oel eingebüsst hat, weniger klare Schichten giebt, als ein jüngerer. Eine erhebliche Trübung der Balsamschicht würde auf Terpentin, Colophonium, Harzöl, Terpentinöl und Sassafrasöl schliessen lassen. Ein mit 10 Proc. Gurjunbalsam vermischter Copaivabalsam giebt nach Flückiger eine bleibende Emulsion.

4. Constatirung der Abwesenheit von Estern nach Kremel und Dieterich. (Vgl. Dieterich, Helfenberger Annalen 1886, 1887, 1888. Kremel, Pharmaceutische Centralhalle 1886, pag. 390.) Es ist für den Copaivabalsam charakteristisch, dass derselbe wohl freie Säuren, aber keine Ester enthält, während der Gurjunbalsam erhebliche Mengen von Estern neben Säuren enthält.

Bei Ausführung der Untersuchung, wobei selbstverständlich ein neutraler Alkohol zu verwenden ist, dient die zuerst bis zum Eintritt der Rothfärbung zugesetzte Menge mit Alkohol verdünnter Normalalkalilauge zur Sättigung der Säuren, die verbrauchte Menge Lauge ist die Säurezahl. Sollte von den darauf von Neuem zugesetzten 20 ccm Lauge etwas verbraucht werden, man also zum Zurücktitriren nicht wenigstens annähernd 20 ccm Normalsalzsäure benöthigt sein, so ist die Differenz der Lauge für die Ester verbraucht worden, man nennt diese Menge die Esterzahl. Beide, die Ester- und die Säurezahl zusammen ergeben die Verseifungszahl, die also bei unverfälschtem Balsam mit der Säurezahl identisch sein würde. Wie schon angedeutet, würde die Anwesenheit von Estern auf Beimengung von Gurjunbalsam schliessen lassen, wogegen Colophonium, Resina Pini, Terebinthina ebenfalls frei von Estern sind.

Neben der Möglichkeit, auf diesem Wege eine Verfälschung mit Gurjunbalsam erkennen zu können, giebt die Probe auch werthvolle Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Sorten.

So erhielten Kremel und Dieterich bei Verwendung von $^1/_2$ Normallauge:

1. Kremel: Maracaibo 73—78,7 Säurezahl,
   Maturin 77,1 -
   Para 29,6 -

2. Dieterich 1888: Maracaibo 77,4; 86,8; 73,7 Säurezahl,
   Para 53,2; 53,2; 52,3 -

3. Nach Gehe u. Comp. (Handelsbericht April 1887) schwankt die Säurezahl von 19,7—90,22.

Wie man sieht, ist die Säurezahl bei dem dünnflüssigen, ölreichen Parabalsam erheblich kleiner, wie bei dem dickflüssigen Maracaibobalsam.

Zum Vergleich theilen wir auch die entsprechenden Zahlen für Gurjunbalsam nach Dieterich mit:

Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
7,4	11,2	18,6,
6,5	10,3	16,8,
6,5	10,3	16,8.

Ausser den bisher angeführten, vom Arzneibuche vorgeschriebenen sind noch die folgenden Prüfungen zu empfehlen:

5. Der beim Abdestilliren des ätherischen Oeles gebliebene Rückstand wird durch Schmelzen von etwa vorhandenem Wasser befreit und mit Alkohol erwärmt. Eine nach dem Erkalten auftretende erhebliche Trübung würde auf fette Oele zu deuten sein, ausgenommen das im Alkohol leicht lösliche Ricinusöl. Eine erhebliche Vermengung mit Ricinusöl würde sich erkennen lassen, wenn man 1 Vol. Balsam mit 4 Vol. Petroleumbenzin mischt und bei Seite stellt. Es findet dann bei Anwesenheit von Ricinusöl, welches nur theilweise in Benzin löslich ist, eine Schichtung statt.

6. Man verdampft den Balsam, bis der Rückstand nach dem Erkalten sich zwischen den Fingern drücken lässt und übergiesst ein erbsengrosses Stück in einem Reagirglas mit 3 bis 4 ccm Petroläther. Das Harz zergeht in dem Aether und setzt sich so fest auf den Boden des Glases, dass es nicht wieder aufgeschüttelt werden kann, wenn der Balsam rein war. Enthielt das Harz mindestens $^1/_5$ Colophonium, so lässt sich das Harz mit Leichtigkeit wieder aufschütteln.

7. Man übergiesst 2 gr Capaivaharz mit dem 10fachen Gewicht 70proc. Alkohol und lässt unter Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt und leitet in das Filtrat $^1/_2$ Stunde lang einen ruhigen Strom durch Chlorcalcium getrockneten Chlorwasserstoffgases; es darf keine gelbe Harzausscheidung erfolgen, die auf Colophonium deuten würde.

8. Terpentinöl siedet bei 160 bis 170°, Copaivaöl bei 230 bis 260°. Mit Benutzung dieser Thatsache lässt sich eine Verfälschung mit dem genannten Oel erkennen.

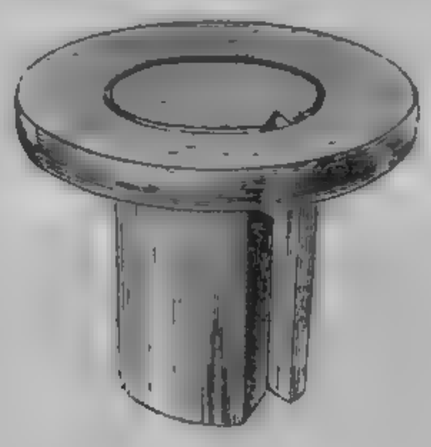


Fig. 81.

Fig. 82.

Glasstopfen für Standgefässe des Copaivabalsam im Dispensirlokal.

Wir recapituliren die verschiedenen Prüfungsmethoden noch einmal:

1. Fettes Oel ist nachzuweisen: Prüfung No. 1 und 5. Eine Verfälschung mit fettem Oel ist selten beobachtet worden.

2. Colophonium: Prüfung No. 1, 3, 6, 7. Besonders entscheidend würden die Prüfungen 6 und 7 sein. Grössere Mengen Colophonium sind durch den Geruch, besonders beim Erhitzen des Balsams zu erkennen.

3. Terpentinöl: Prüfung 3, 6. Ausserdem in nicht zu geringer Menge beim Erwärmen des Balsams am Geruch zu erkennen.

4. Gurjunbalsam: Prüfung 1, 2, 4. Besonders entscheidend wäre die Probe 4 und mit den oben angegebenen Einschränkungen 2. Wie bereits gesagt, pflegen Gurjunbalsam oder genauer Gurjunbalsamöl und Colophonium zusammen zur Verfälschung benutzt zu werden.

Aufbewahrung und pharmazeutische Verwendung. Der Copaivabalsam ist seines Gehalts an ätherischem Oel wegen in wohl verstopften Gefässen vor Licht geschützt (in einem porzellanenen Einsatzgefäss) aufzubewahren. Es ist zu empfehlen, zum Verschluss des Standgefässes in der Apotheke einen

Glasstopfen mit eingeschliffener Längsrinne zu verwenden, der dem beim Dispensiren im Halse des Gefässes sitzengebliebenen Balsam es ermöglicht, zurückzufliessen (Fig. 81 u. 82). Wo kein Einsatzgefäss vorhanden ist, ist es zu empfehlen, den Hals des Glasgefässes sammt Stopfen mit einer Glaskapsel zu bedecken. Die kunstgerechte Verarbeitung des Copaivabalsams macht hin und wieder Schwierigkeiten: Zur Darstellung von Pillen schmilzt man 2 Th. Balsam mit 1 Th. Wachs zusammen, die erkaltete Masse lässt sich ohne Schwierigkeit zu Pillen weiter verarbeiten. Oder man fertigt nach der Vorschrift von Kirchmann aus dem Balsam lege artis eine Gummi-emulsion, der man $^1/_{10}$ des Gewichtes Magnesia alba hinzusetzt und dann 12 Stunden bei Seite stellt. Nach dieser Zeit hat die Emulsion Salbenconsistenz erlangt und man setzt dann eine geringe Menge Borax zu, die die Masse bald zur Pillenconsistenz erstarren lässt. — Die vielfach benutzten und ausschliesslich fabrikmässig hergestellten Gelatinekapseln mit Copaivabalsam sollte man nach dem Einkauf stets untersuchen, da eine sehr erhebliche Verfälschung des Balsams mit Leinöl beobachtet ist. Zur Herstellung eines pulverförmigen Copaivabalsams pulvert Corles 150,0 gr Copaivaharz und schmilzt bei gelinder Wärme mit 200,0 gr Balsam zusammen, worauf er 100,0 gr Magnesia usta hinzufügt, gründlich durcharbeitet, ausgiesst und pulvert.

Der Receptar gewöhne sich daran, das Gefäss von Balsam. Copaïvae unmittelbar nach dem Gebrauche mit etwas Weingeist abzuwischen; er wird dann das Vergnügen haben, stets mit einem saubern Gefässe zu arbeiten.

Anwendung. Die Wirkung des Copaivabalsams ist der des Terpentins sehr ähnlich, jedoch weniger reizend und erhitzend. Er vermehrt die Thätigkeit der Haut und des Harnapparates und befördert die Sekretion der Schleimhäute. Geschmackscorrigens ist Chloroform (1 Proc.) und Caffee. Man giebt ihn bei chronischen Lungenkatarrhen, bei Nieren- und Harnsteinen, besonders bei Tripper.

In der Technik dient er häufig als Zusatz zu Lacken und Firnissen, damit diese nicht rissig trocknen. — Die Harze des Balsams wirken intensiv reizend auf den Darmkanal, wiederholte Gaben von 5,0 können zu Brechdurchfällen, Albuminurie u. s. w. führen. Zu 0,8 gr dreimal täglich sind sie (die Harze) als harntreibendes Mittel empfohlen.

Das ätherische Oel (Ol. Balsami Copaivae aethereum) wurde vielfach als besonders sicheres Trippermittel empfohlen, doch soll es nach den Versuchen von Bernatzik vor dem Balsam keine Vorzüge besitzen.

Balsamum Nucistae.

Muskatbalsam; Ceratum Myristicae; Baume stomachique; Baume de muscade; Stomachical balsam; Mace-balm.

1 Th. gelbes Wachs, 2 Th. Olivenöl, 6 Th. Muskatbutter werden im Dampfbade zusammengeschmolzen, durchgeseiht und in Kapseln ausgegossen.

Muskatbalsam sei von bräunlich gelber Farbe und aromatischem Geruche.

Die **Darstellung** des Muskatbalsams nach der vom Arzneibuche gegebenen Vorschrift stösst in der Regel auf keine Schwierigkeiten. Wegen der in der Muskatbutter vorhandenen Unreinigkeiten ist es nothwendig, die zusammengeschmolzenen Bestandtheile zu koliren; ein besonders schönes Produkt erhält man durch Filtriren im Heisswassertrichter. Es kommt nicht selten vor, dass der

erkaltete Balsam keine glatte Oberfläche zeigt, sondern dass sich auf dieser in sehr erheblicher Menge blumenkohlartige Erhabenheiten oder mit einem erhabenen Ringe umgebene kraterförmige Vertiefungen bilden. Hager erblickt die Ursache dieser Eigenthümlichkeit in einem Säuregehalt der verwendeten Muskatbutter. Nach demselben genügt es, wenn man $^1/_3$ des Wachses durch Paraffin ersetzt, um einen Balsam mit glatter Oberfläche zu erhalten.

Ebenso führt es zum Ziele, wenn man die Menge des Wachses etwas vermehrt oder die Kapseln, in welche der Balsam ausgegossen werden soll, auf einen kalten Stein stellt, um ein möglichst schnelles Erstarren des Gemisches zu bewirken. Zum Ausgiessen kann man selbstverständlich auch Ceratformen aus Metall benutzen.

Anwendung. Der Balsam dient, zwischen den Fingern erweicht, zum Einreiben der Magengegend und des Unterleibes bei kleinen Kindern.

Balsamum peruvianum.

Perubalsam; Balsamum indicum nigrum; Baume de Pérou; Balsam of Peru.

Der durch Anschwelen der Rinde der *Toluifera Pereirae* gewonnene Harzsaft. Braunrothe bis dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht fadenziehende Flüssigkeit von angenehmem Geruche und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein und bewirkt nicht das Zusammenkleben von Korkscheiben, welche damit bestrichen und aufeinandergelegt werden. Spez. Gew. 1,135 bis 1,145.

1 Theil Perubalsam mischt sich klar mit 1 Theile Weingeist. 3 Theile Balsam nehmen 1 Theil Schwefelkohlenstoff ohne Trübung auf, aber nach fernerem Zusatze von ungefähr 8 Theilen des letzteren scheidet sich braunschwarzes Harz ab. Die davon abgegossene klare Flüssigkeit darf nur schwach bräunlich gefärbt sein und nicht, oder doch nur schwach fluoresciren. — Schüttelt man 5 Tropfen Perubalsam mit 3 ccm Ammoniakflüssigkeit, so darf sich nur ein geringer Schaum bilden, welcher bald wieder zerfällt, ohne dass die Mischung gallertartig wird. Werden 2 Th. Perubalsam auf dem Wasserbade mit 1 Th. Kalkhydrat zusammengerieben, so darf die Mischung nicht erhärten und nicht Fettgeruch abgeben.

Reibt man 10 Tropfen Perubalsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure zusammen, so muss eine zähe Masse entstehen, die, nach einigen Minuten mit kaltem Wasser übergossen, auf der Oberfläche violett gefärbt erscheint und sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zerbröckeln lässt.

Werden 2 g Perubalsam mit 8 g Petroleumbenzin kräftig durchgeschüttelt, und das Filtrat auf dem Wasserbade von dem Petroleumbenzin vollständig befreit, so muss der erkaltete Rückstand durch einige Tropfen rohe Salpetersäure von 1,38 spez. Gewichte rein gelb gefärbt werden.

Geschichte. 1565 beschreibt Monardes den Perubalsam zuerst; er führt zwei Arten nach der Gewinnung an: aus Einschnitten in die Rinde ausfliessenden und durch Auskochen des Holzes und der Zweige gewonnenen. 1576 erwähnt Garcia de Palacio eine Gewinnungsweise des Balsams, die von der jetzt üblichen kaum abweicht. — Da es den Katholiken in Amerika nicht möglich war, den zum kirchlichen Gebrauche vorgeschriebenen echten Balsam (von *Balsamodendron gileadense* Kth.) zu beschaffen, so gestattete Papst Pius V. 1571 durch eine Bulle, an seiner Stelle den Perubalsam zu verwenden. In der 1582 entworfenen Taxe von Worms findet sich der Balsam unter seinem jetzigen Namen.

Abstammung und Gewinnung. Der Perubalsam wird von *Toluifera Pereirae* Baillon (Myrospermum Pereirae Royle, Myroxylon Pereirae Klotzsch), Familie der Leguminosen, Abtheilung der Sophoreen, geliefert. Die Pflanze bildet einen bis 18 m hohen Baum mit verhältnissmässig kurzem Stamm. Die Blätter bestehen aus 7—11 nicht gegenständigen Fiederblättchen. Die Blüthen stehen in 15—17 cm langen Trauben, der Kelch ist seicht becherförmig, die Hülse am Grunde stark verschmälert, gelblich, gegen 10 cm lang und 3 cm breit und an der Bauchseite von einem breiten, lederartigen Saum umzogen. Sie enthält einen ansehnlichen Samen, der zwischen 2 grossen, mit Balsam gefüllten Hohlräumen liegt. Baillon hält den Baum für identisch mit der den Tolubalsam liefernden Toluifera Balsamum Miller, wogegen Flückiger und Hanbury (Pharmakographia) die Selbstständigkeit beider Gattungen betonen. (Fig. 83.)

Toluifera Pereirae ist einheimisch auf einem schmalen Küstenstrich zwischen dem Hafen Acajutla und dem Flüsschen Comalapa in der Republik San Salvador. Diese Gegend wird wegen des Vorkommens der Bäume als „Costa del Balsamo“ bezeichnet. Die Gewinnung des Balsams wird von den Einwohnern von 9 Indianerdörfern besorgt.

Im November oder December klopfen die Indianer die Rinde des Stammes mit dem Rücken eines stumpfen Werkzeuges an verschiedenen Stellen weich, so dass die Fetzen der Rinde abgerissen werden können. Der hierbei ausfliessende Balsam wird in Lumpen aufgefangen. Nach 5 oder 6 Tagen werden die geschälten Stellen angebrannt und, wenn die Rinde abgefallen, der nun reichlicher austretende Balsam ebenfalls in Lumpen aufgefangen. Die Lumpen kocht man in irdenen Gefässen mit Wasser aus, presst sie aus und verwendet sie auf's Neue. Ein Baum ist im Stande, 30 Jahre und länger Balsam zu liefern, wenn man ihm zwischendurch wiederholt eine Ruhepause gönnt und die wunden Stellen bald mit Lehm verstreicht. 100 Bäume liefern jährlich etwa 250 Kilo Balsam. 1863 waren in dem genannten Bezirk etwa 8000 Bäume im Betrieb, wovon aber etwa die Hälfte ruhte.

Neben diesem, vermittels Lumpen („Balsamo de trápo“) gesammelten Balsam kocht man auch Rindenstücke mit Wasser aus (Balsamo de cascaro oder Tacuasonte). Der so gewonnene Balsam ist etwas geringwerthiger, als der erste; man pflegt beide Sorten zusammen zu mischen. Dieser rohe Balsam wird in den Ausfuhrhäfen Acajutla und La Libertad nach den Mittheilungen von Gehe u. Co. gereinigt, indem man ihn, der eine graugrüne oder schmutziggelbe Farbe hat, zunächst in eisernen Kästen absetzen lässt und dann unter Abschäumen in eisernen Kesseln erhitzt. Der Balsam hat schon vor dem Erhitzen seine schön braune Farbe angenommen. In seiner Heimath führt er den Namen „Balsamo negro“, zur Zeit der spanischen Herrschaft brachte man ihn zunächst nach Callao in Peru (daher sein Name), von dort nach Panama über die Landenge und weiter nach Europa.

Die Bildung des Balsams in der Rinde des Baums ist noch nicht aufgeklärt. Tschirch fand in der primären Rinde lange schizogene Oelgänge. Nach Flückiger sind weder Rinde noch Holz aromatisch. Ein am Stamme freiwillig ausgetretenes Gummiharz fand Attfield frei von Zimmtsäure, geruchlos. Ein angeblich durch Einschnitte zu erlangendes aromatisches Harz ist noch nicht untersucht worden. Es ist möglich, dass der Balsam, wie er in den Handel gelangt, erst durch das Anbrennen des Baumes (Schwelung) entsteht, wenigstens soll der vor dem Schwelen ausfliessende Balsam hell und trübe sein.

Nach Andrée ist es möglich, dass der Tolubalsam und der Perubalsam von einer und derselben Pflanze stammen, dass der erstere der durch Einschnitte gewonnene natürliche Harzsaft ist und der Perubalsam, wie gesagt, durch Schwelung. Auskochen

u. s. w. aus ihm entsteht (cf. die oben mitgetheilte Ansicht Baillon's über die Identität beider Pflanzen).

Ein aus den Hülsen des Baumes (weisser Perubalsam) gewonnener Balsam ist gelblich und wird mit der Zeit krystallinisch. Er enthält Cumarin.

Seit 1861 ist der Balsambaum in Ceylon eingeführt und soll dort gut gedeihen.

Handelswaare. Der Perubalsam gelangt in Blechgefässen, seltener in umflochtenen oder mit Leder umnähten, grünen, irdenen Krügen in den Handel. Während früher London der Haupthandelsplatz war, hat ihm seit Kurzem Hamburg den Rang abgelaufen. Wegen des verhältnissmässig geringen Umfanges der Produktion, ferner wegen des ziemlich hohen Preises und endlich wegen seiner physikalischen Eigenschaften, die förmlich dazu einladen, ist der Perubalsam vielen Verfälschungen unter-

Fig. 83. Toluifera Pereirae Baill. Zweig einer blühenden Pflanze und 2 Hülsen (nach Koehler, Medicinalpflanzen).

worfen, die geradezu fabriksmässig betrieben werden. Es ist deshalb die allergrösste Sorgfalt beim Einkauf anzurathen und der Perubalsam nur aus zuverlässigster Quelle zu beziehen.

Als Balsamo del Perú bezeichnet die spanische Pharmakopoe einen von Myrospermum peruiferum D.C. gelieferten, festen und trocknen Balsam, der dem Tolubalsam ähnlich ist. In Brasilien liefert Myrocarpus frondosus Allemao ein dem Perubalsam ähnliches Produkt. Diese Balsame, sowie der erwähnte, aus den Hülsen des Balsambaumes gewonnene Balsam sind nicht Gegenstand des Handels.

Eigenschaften. Der Perubalsam ist eine braunrothe bis dunkelbraune (doch stets mit röthlichem Farbentone), in dünner Schicht klar durchsichtige Flüssigkeit von dicklich öliger Consistenz, nicht klebend (an der Luft nicht

eintrocknend), nicht fadenziehend, von saurer Reaktion. (100 Th. Balsam sättigen 6—8 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat.) Der Geschmack ist anfänglich milde, hierauf erwärmend, im Schlunde stark brennend, bitterlich gewürzhaft, nicht angenehm. Geruch angenehm, an Vanille erinnernd. Bei längerem Stehen an der Luft verdickt sich der Perubalsam nur wenig und setzt keine Krystalle ab. Spez. Gew. 1,135—1,145. (Nach Pharm. German. ed. II. 1,137—1,145).

Die Bestimmung des spez. Gew. ist ziemlich wichtig für die Beurtheilung des Balsams, sie wird zweckmässig in einem 10 gr-Fläschchen, dessen Glasstopfen mit einer eingeschliffenen Längsrille versehen ist, vorgenommen. Die meisten gebräuchlichen Verfälschungsmittel setzen das spez. Gew. herab. Dagegen muss hervorgehoben werden, dass auch reiner Balsam im spez. Gew. schwankt. Es ist Thatsache, dass seit einer Reihe von Jahren der Perubalsam ein geringeres spez. Gew. hat, als früher. So führt Mohr in seinem Kommentar zur Pharm. Boruss. VI als spez. Gew. 1,15—1,16 an, welches Gew. auch noch von der Ph.-G. I. verlangt wurde. Gehe u. Comp. sind geneigt, diese Aenderung einer Modification in der Reinigungsmethode zuzuschreiben. Jedenfalls ist ein Balsam unter 1,135 zu beanstanden.

Mit der 200fachen Menge Wasser der Destillation unterworfen, soll der Balsam kein ätherisches Oel abgeben, oder doch nur sehr geringe Spuren.

Diese Forderung der Pharm. Germ. II., nämlich, dass der Balsam gar kein ätherisches Oel enthalte, ist nicht wieder aufgenommen. Grothe (Encykl. d. Pharm.) führt an, dass manche Balsame bei Destillation grösserer Mengen Spuren von ölartigen Tropfen geben. Gehe u. Comp. nehmen an, dass ein solcher Balsam bei der Reinigung in geringerem Grade erhitzt wurde. Schimmel u. Comp. fanden im Perubalsam 0,4 Proc. ätherisches Oel. Das ätherische Oel besteht hauptsächlich aus Zimmtsäurebenzylester, ferner Zimmtsäurecinnamylester und Benzoesäurebenzylester.

Er ist mit Chloroform und wasserfreiem Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Mit gleichem Volumen 90% Alkohol vermischt, giebt es klare Lösung, auf weiteren Weingeistzusatz trübt sich die Mischung und giebt nach längerem Stehen einen geringen Bodensatz. In Aether, fetten Oelen und Petroleumäther ist er nur theilweise löslich. (Ricinusöl nimmt er bis zu 15 Proc. ohne Trübung auf.) In Wasser ist er unlöslich, warmes Wasser nimmt beim Schütteln den Geruch an und entzieht dem Balsam Zimmtsäure.

Bestandtheile. Der Perubalsam besteht aus freier Zimmtsäure, Zimmtsäure- und Benzoësäure-Benzyl-Ester. Die beiden Ester, nach Kraut (Ann. Chem. Pharm. 152, 129), gemengt mit Benzylalkohol, bilden den als Cinnameïn bezeichneten flüssigen Antheil, welcher zu 60 Proc. und darüber in dem Balsam enthalten ist. Nach Kachler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1860, 512) besteht das Cinnameïn oder Perubalsamöl in der Hauptsache nur aus Zimmtsäure-Benzyläther.

Nach Delafontaine enthält der Perubalsam auch Harz und Styracin oder Zimmtsäure-Cinnamyl-Ester. Das Harz, welches nach dem Ausschütteln des Balsams mit Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther zurückbleibt, ist schwarz und geruchlos, es reagirt in weingeistiger Lösung sauer und liefert bei trockner Destillation Benzoësäure, Styrol und Toluol, beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoësäure und Protocatechusäure. E. Schmidt hat im Balsam Vanillin nachgewiesen.

Prüfung. Der Perubalsam kann verfälscht sein mit Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Canadabalsam, venetianischem Terpentin, Colophonium, Asphalt, Benzoë, Tolubalsam, Styrax (die letzteren 5 in eingedickter weingeistiger Lösung), Harzöl, fettem Oele, besonders Ricinusöl. ostindischem Sandelholzöl, Weingeist, ätherischem Oel (die letzteren als Lösungsmittel für andere Substanzen).

Verfälschungen mit Asphalt und Harzöl sind unwahrscheinlich, da beide Substanzen sich mit Perubalsam nicht mischen. Ebenso ist eine Verfälschung

mit Ricinusöl nicht anzunehmen, da ein mit Ricinusöl versetzter Perubalsam seine Flüssigkeit bald einbüsst. Dagegen bilden Benzoë, Tolubalsam und Styrax sehr beliebte Verfälschungsmittel, da sie dem Balsam chemisch nahe verwandte Stoffe sind, die vor allen Dingen den angenehmen und charakteristischen Geruch des Balsams wenig verändern. Die übrigen Stoffe, besonders die Coniferenprodukte alteriren, in einiger Menge zugesetzt, den Geruch.

Zu Beginn der Untersuchung eines eingekauften Balsams ist bei der Vorprüfung grosses Gewicht auf die oben aufgeführten physikalischen Eigenschaften des Balsams zu legen. Vor allen Dingen ist das spezifische Gewicht sorgfältig zu bestimmen: alle bekannten Fälschungsmittel drücken das spezifische Gewicht herab, nur ungelöster Tolubalsam und ungelöste Benzoë erhöhen dasselbe, indessen macht schon ein geringer Benzoëzusatz den Balsam stark zähflüssig. Ferner ist die Consistenz des Balsams von Wichtigkeit. Wie oben gesagt, soll er keine Fäden ziehen beim Tröpfeln, beim Herabfallen, auch aus geringer Höhe, sollen die Tropfen sofort auseinanderfliessen. Tolubalsam, Benzoëlösung, Styrax, Copaivabalsam, Gurjunbalsam und Pinusharze machen den Balsam zähflüssig und fadenziehend. Ferner wird die Farbe durch alle Verfälschungen in's Braune verändert, Auf den Geruch und Geschmack ist weniger Gewicht zu legen, da es hier zu sehr auf die individuelle Empfindlichkeit des verwendeten Organes ankommt, indessen sind Copaivabalsam, Terpentine und ätherische Oele leicht herauszuschmecken.

Für die spezielle Untersuchung schreibt das Arzneibuch folgende Proben vor:

1. Prüfung mit Schwefelkohlenstoff. Perubalsam hinterlässt nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 11—16 Proc. Harz. Styrax, Colophoniumextrakt (eingedampfte alkoholische Lösung), Copaivabalsam, Ricinusöl würden sich völlig lösen, sodass ein auffallend niedriger Harzgehalt Verdacht erwecken kann; Benzoëextrakt (eingedampfte alkoholische Lösung) hinterlässt 60 Proc. Harz, es würde also ein erheblich höherer Harzgehalt als 16 Proc. den Verdacht auf Benzoë lenken. — Wenn die vom Harz abgegossene Schwefelkohlenstofflösung deutlich fluorescirt, dürfte Gurjunbalsam, vielleicht auch Copaivabalsam beigemischt sein.

2. **Prüfung mit Ammoniak nach Grote.** In einem nicht zu engen Reagirglas schüttelt man 5 Tropfen Balsam mit 3 ccm Ammoniakflüssigkeit mindestens eine Minute lang. Es entsteht eine braungraue, dünnflüssige Mischung, deren Anfangs vorhandener geringer Schaum bald vergeht und die auch bei längerem Stehen nicht gelatiniren darf. — Bei Gehalt an Colophonium entsteht eine schön graue Emulsion, auf der ein dichter Schaum steht und die nach längerem oder kürzerem Stehen gelatinirt. Letzteres tritt bei einem Gehalt von 5 Proc. Colophonium erst nach mehreren Stunden ein, bei 20 Proc. Colophonium schon nach 15 Minuten. Dichtigkeit und Höhe des Schaumes stehen ebenfalls im Verhältniss zur Menge des Colophoniums. Das Verhalten gegen Colophonium und andere Pinusharze, sowie andere Harzsäuren hat seinen Grund darin, dass das Ammoniak mit denselben stark schäumende Seifen bildet. Ein Perubalsam, der eine Schaumschicht von 2 cm und darüber bildet, ist unter allen Umständen verdächtig.

Schlickum modificirt diese Probe noch folgendermassen: 1 Th. Balsam wird in 3 Th. Aether gelöst und 2 Th. Aetzammoniak hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt, es muss sich dann die Flüssigkeit leicht in 2 Schichten trennen, deren untere nach Abtrennung (mittels eines Scheidetrichters) mit verdünnter Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt wird. Es darf nur eine geringe Trübung eintreten. Scheidet sich eine deutliche Harzmasse ab, so liegt eine Verfälschung mit Colophonium oder Copaivabalsam vor. Bei einem erheblichen Zusatz von gereinigtem Styrax (50 Proc.) findet eine Schichtung der Mischung nicht statt, bei einem geringeren Styraxgehalt scheidet sich die Mischung wohl, es schwimmen aber in der ätherischen Lösung gelatinöse Klümpchen herum.

3. Prüfung mit Calciumhydroxyd nach Flückiger. Die in der vom Arzneibuch angegebenen Weise hergestellte Mischung darf nicht erhärten, d. h. sie darf nicht eine solche Consistenz annehmen, dass sie zerreiblich oder wohl gar pulverisirbar wird; ein Krümlichwerden der Mischung ist auch bei reinem Balsam beobachtet. Mit dieser Methode gelingt auch eine Nachweisung des Tolubalsams, der allein oder mit Ricinusöl vermischt dem Perubalsam zugesetzt wird und dessen Nachweisung wegen der Aehnlichkeit beider (siehe oben) am meisten Schwierigkeit bereitet. — Doch ist Folgendes zu beachten: Colophonium, Styrax, Benzoë und Tolubalsam, rein, d. h. nicht in weingeistiger concentrirter Lösung dem Balsam zugesetzt, geben eine Michung, die sehr langsam erstarrt; bei einem Gehalt von 10 Proc. Tolubalsam fand Grote die Mischung nach 24 Stunden noch so weich, wie beim Zusammenreiben. Anders ist es, wenn, wie es die Regel ist, die genannten Substanzen in weingeistiger Lösung dem Balsam zugesetzt wurden, die Erstarrung geht dann sehr gut von Statten, bei 10 Proc. Tolubalsam nach $^1/_2$ Stunde. Es ist deshalb sehr zu empfehlen, den Balsam vor dem Kalkzusatz mit etwas Weingeist (2 Tropfen auf 1 gr Balsam) zu versetzen.

Wird die Mischung mit Aetzkalk erhitzt, bis alle flüchtigen Substanzen ausgetrieben sind und dann weiter erhitzt, bis der Rückstand anfängt zu verkohlen, so darf sich kein Geruch nach brennendem Fett entwickeln, der auf fette Oele zu deuten wäre.

4. Schwefelsäureprobe nach Ule. Es ist nothwendig, die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Mengen genau innezuhalten. Bei Verwendung grösserer entsprechender Mengen von Balsam beobachtete Schlickum auch bei reinem Balsam ein Aufschäumen und Entwickelung von schwefliger Säure, treten diese Erscheinungen auch bei Verwendung der von dem Arzneibuche vorgeschriebenen Mengen auf, so liegt eine Verfälschung mit Copaivabalsam vor. Ist der nach dem Auswaschen und Auskneten mit Wasser erhaltene Harzkuchen weich und schmierig, so ist der Balsam mit fetten Oelen verfälscht.

Der mit reinem Balsam erhaltene Harzkuchen ist schwarz und allerdings an der Oberfläche violett und in ganz dünnen Lagen roth. Ist der Balsam mit Styrax verfälscht, so ist die Farbe in dünnen Lagen rothbraun.

5. Probe mit Petroleumbenzin und Salpetersäure nach Hager. In einen Reagircylinder giebt man 2 gr des Balsams und 8 gr Petroleumbenzin, schüttelt recht kräftig um und giesst den Petrolätherauszug dann sofort ab. An die Wandung des Gefässes hat sich eine braune, schwerflüssige Masse angesetzt, die erst nach 1 bis 2 Minuten zusammenfliesst. Fliesst diese Masse sofort zusammen, so ist der Balsam verfälscht. Der Petrolätherauszug muss völlig klar sein; sollten also Tröpfchen der genannten Harzmasse in ihm herumschwimmen, so muss man den Auszug filtriren oder durch ein Bäuschchen Watte giessen. Er soll fast farblos, höchstens gelblich gefärbt sein, ist er gelb bis braun gefärbt, oder trübe oder bildet er bald einen Bodensatz, so ist der Balsam verfälscht. Den Auszug verdunstet man nun auf dem Wasserbade. Nach dem Verdunsten des Aethers geben sich erhebliche Beimengungen von Terpentin, Styrax und Copaivabalsam leicht durch den Geruch zu erkennen. Nach dem Erkalten bringt man auf den Rückstand 5 Tropfen Salpetersäure von 1,38 spez. Gew., er soll dadurch (auch bei schwächerem Erwärmen) rein gelb gefärbt werden. Eine blaue bis grüne Farbe deutet auf Verfälschungen mit Styrax, Terpentin, Colophonium und Copaivabalsam. Enthält der Balsam nur 5 Proc. Styrax oder 2 Proc. Copaivabalsam, so ist die Farbe blau und geht allmählich in grün und endlich in gelbbraun über. Terpentin und Colophonium bewirken dieselbe Farbe, aber weniger intensiv.

Diese Probe ist als eine der genauesten und schärfsten zu bezeichnen. Es ist ihr sogar der Vorwurf zu grosser Schärfe gemacht worden, da angeblich ganz reine Balsame dieselbe nicht aushalten sollen. Es ist aber durch zahl-

reiche Versuche, besonders von Vulpius, Wimmel und Oberdörfer hinreichend bewiesen, dass es genug Balsame giebt, die ihr völlig genügen.

Ausser diesen vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen sind noch einige andere Proben zu empfehlen:

6. Die Feststellung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl nach Kremel und Dieterich (cf. Balsamum Copaivae).

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen ermittelten Gehe u. Co. (Handelsbericht April 1887):

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
mindestens	17,74	212,70	240,50
höchtsens	36,70	258,83	285,10
im Mittel	27,01	232,49	254,24.

Es würde danach 240 als niedrigste zulässige Verseifungszahl anzusehen sein. Balsame, welche diese Zahl nicht gaben, waren auch in anderer Hinsicht verdächtig. Da bei dieser Prüfung die dunkle Farbe des im Alkohol gelösten Balsams die Erkennung der beginnenden Röthung beim Zusatz der Kalilauge erschwert, so ist es gut, die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung zu versetzen und die Endreaktion durch Entstehenlassen rother Ringe auf der Oberfläche sichtbar zu machen. Natürlich ist dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass schon beim Beginne der Arbeit an der Stelle, wo die Kalilauge einfliesst, rothe Färbung entsteht, die aber zuerst beim Umschütteln wieder verschwindet. Das Erkennen des Endes der Reaktion wird sehr erleichtert, wenn man die Phenophtaleïnlösung etwas reichlich (1 bis 2 ccm) zusetzt.

7. Ueber die Denner'sche Probe zur Nachweisung von Benzoë und Styrax vgl. Pharm. Centralhalle 1887; Beckurts, Jahresbericht 1887.

8. In Vorstehendem ist auf Weingeist, der als Lösungsmittel der meisten Verfälschungen vorkommen kann, wenig Rücksicht genommen. Man erkennt ihn:

a) indem man einige Gramme des Balsams mit der Vorsicht in ein Reagirglas bringt, dass man die Wandungen nicht beschmutzt, dann ein Körnchen spirituslöslichen Fuchsins in die Röhre bis etwa 1 cm vor den Balsam schiebt und nun gelinde erwärmt. Sich dabei verflüchtigender Weingeist würde von dem Fuchsin lösen und rothe Tröpfchen erkennen lassen.

b) Beim Erhitzen des Balsams in einer Retorte allein oder mit Wasser würde Weingeist überdestilliren und in dem Destillat nachzuweisen sein, indem man demselben 5 Tropfen Kalilauge und etwas mit Jod gesättigter Jodkaliumlösung zusetzt und event. von Neuem Kalilauge zugiebt, bis die durch Jod gelbgefärbte Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Bei Gegenwart von Weingeist sammelt sich dann am Grunde der Flüssigkeit allmählich Jodoform in kleinen Krystallen.

Mit Hilfe der bisher angegebenen Methoden wird es leicht sein, die Reinheit eines Perubalsams festzustellen, für weitere Untersuchungen verweisen wir auf die Arbeiten von Andrée, Arch. d. Pharm. 1885; C. Grothe, Pharm. Centralhalle 1883; Peter Mac Ewan, The Chemist and Druggist 1884: O. Schlickum, Arch. d. Pharm. 1882. Für den praktischen Apotheker genügt die Nachweisung, dass eine Droge verfälscht sei, also den gesetzlichen Anforderungen nicht entspricht und welcher Art das Verfälschungsmittel sei; eine Anleitung zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Verunreinigungen hat Schlickum in der zuletzt aufgeführten Abhandlung gegeben.

Aufbewahrung und pharmazeutische Verwendung. Hier wäre nur zu wiederholen, was beim Copaivabalsam bereits gesagt wurde.

Anwendung. Der Perubalsam wird bei Entzündungen der Schleimhäute zu 0,2 bis 1,0 in Pillen und Emulsion angewendet, äusserlich besonders bei Krätze. Verbreitet ist seine Benutzung als billigerer Ersatz der Vanille in Chokoladen etc., jedoch wird er hier durch das künstliche Vanillin und das aus ihm dargestellte Cinnameïn verdrängt.

Balsamum tolutanum.

Tolubalsam; Resina tolutana; Baume de Tolu; Balsam of Tolu.

Das erhärtete Harz der *Toluifera Balsamum.* Braunrothe, krystallinische, leicht zu gelblichem Pulver zerreibliche Masse von feinem Wohlgeruche und aromatischem, säuerlichem, nur wenig kratzendem Geschmacke.

Tolubalsam löst sich in Weingeist zu einer blaues Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit und wird auch von Chloroform und Kalilauge klar aufgelöst, nicht aber von Schwefelkohlenstoff. Kocht man 1 Th. Balsam unter starkem Schütteln oder Rühren fünfmal mit je 10 Th. Wasser, so erhält man ungefärbte Filtrate, in welchen nach dem Erkalten Krystalle erscheinen. Kocht man aber zum sechsten Male, unter Zusatz von 1 Th. gebranntem Kalk, so liefert der Balsam ein gelbes Filtrat; wird dieses mit Salzsäure angesäuert, so erscheinen nach der Abkühlung Krystalle, welche sich in 10 Th. siedendem Wasser auflösen und in der Kälte wieder anschiessen.

Geschichtliches. Der Tolubalsam wird zuerst im 16. Jahrhundert von Monardes erwähnt, der bereits anführt, dass er in der Provinz Tolu, zwischen Cartagena und Nomen Dei gesammelt werde. „Rother indischer Balsam“ der Mainzer Taxe von 1618, *Balsamum americanum resinosum* in der Görlitzer Taxe von 1629 und ähnliche Bezeichnungen dürften auf ihn zu beziehen sein. Unter dem Namen *Balsamus (sic!) tolutanus* erscheint er 1699 in der Frankfurter Taxe.

Vorkommen und Gewinnung. *Toluifera Balsamum*, Mill. (Leguminosae-Sophoreae), Fig. 84, ist ein ansehnlicher, bis 25 m hoher Baum mit langem Stamm, der im nördlichen Theil von Südamerika einheimisch ist.

Man gewinnt den Balsam im untern Gebiete des Magdalenenstroms, besonders bei Turbaco, Las Mercedes und Plato, längs des Flusses bis Mompox, auch wohl bei Tolu, ferner westlich von diesen Gegenden in den Wäldern zwischen dem Cauca und dem Sinu, der südwestlich von Santjago de Tolu mündet. Man versieht den Stamm an zahlreichen Stellen mit V-förmigen Schnitten, die man am untern Ende aushöhlt und an deren Mündung man eine kleine Kalabasse (Concolito, daher Balsamo de Concolito) befestigt. In anderen Gegenden lässt man den Balsam am Stamm herabsickern und fängt ihn auf an den Boden gelegten Blättern einer Calathea oder Maranta auf. Der aufgefangene Balsam wird dann in zusammengenähte Häute gefüllt und in den Hafenorten in Blechbüchsen umgefüllt. — Die Zufuhren nach New-York betrugen 1889 24000 kg.

Beschreibung und Eigenschaften. Der frische Balsam ist zähflüssig, von Consistenz des Terpentin, braungelb, in dünnen Schichten durchsichtig und ohne Krystalle. In diesem Zustande kann er einige Jahre verharren und gelangt auch so in den Handel. Allmählich aber geht seine ganze Masse in einen krystallinischen Zustand über, durch welche Eigenthümlichkeit er sich u. A. vom Perubalsam unterscheidet. Das Arzneibuch schreibt die feste Form vor, obschon dieselbe manchen Verfälschungen mehr ausgesetzt ist, wahrscheinlich, weil der Balsam dann keinen Veränderungen mehr unterworfen ist, wogegen die Brit., Gall. und Ph. U. S. den weichen, halbflüssigen Balsam fordern. Die Farbe ist nicht ohne Weiteres als braunroth zu bezeichnen, sondern fällt auch in's Gelbbraune. Von der krystallinischen Struktur überzeugt man sich

leicht, wenn man ein Stückchen auf dem Objektträger vorsichtig erwärmt, mit dem Deckgläschen zerdrückt, allmählich erkalten lässt und am besten mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Der Geruch ist ein sehr angenehmer und feiner, der Geschmack aromatisch, wenig kratzend. Spez. Gew. des krystallinischen Balsams ungefähr 1,2; er erweicht bei 30° und schmilzt bei 60 bis 65°. Der Geschmack ist wenig sauer, wogegen die weingeistige Lösung deutlich sauer reagirt. Er löst sich leicht und vollständig in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Kalilauge, mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, weniger in Aether, kaum in flüchtigen Oelen, nicht in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff (vgl. Prüfung). Säurezahl 100—127. Esterzahl 26,7 und 58,7. Verseifungszahl 153,9 und 159,3 (nach Kremel.) Nach Dieterich Säurezahl 114,8, Esterzahl 40,5, Verseifungszahl 155,3.

Fig. 84. Zweig von Toluifera Balsamum Mill. 1/3 mal. Gr. (nach Baillon).

Bestandtheile. Der Tolubalsam enthält 1 Proc. Tolen, $C_{10}H_{16}$, das bei der Destillation mit Wasser übergeht. Scharling vermuthet im Tolen den ursprünglichen Hauptbestandtheil des Balsams, aus welchem Harze, Zimmtsäure und Benzoësäure allmählich entstehen. Zimmt- und Benzoësäure sind im freien Zustande, sowie als Benzoësäurebenzyläther und Zimmtsäurebenzyläther von Busse (1876) nachgewiesen. Die Harze sind wenig untersucht, doch unterschied E. Kopp (1849) ein in Weingeist leicht und ein darin schwer lösliches Harz. Ueber die Möglichkeit, dass der Tolubalsam und der Perubalsam von demselben Baume stammen und der letztere seine Verschiedenheit nur dem zu seiner Gewinnung angewandten Schweelungsprozess verdankt, siehe bei Bals. peruvian. S. 370.

Prüfung. Man verfälscht den Tolubalsam mit Colophonium, und es ist für diese und ähnliche Zusätze in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff wichtig, welches ihn, wie das Arzneibuch angiebt, gar nicht angreift, dagegen Colophonium löst. Dasselbe Verhalten zeigen beide Stoffe gegen ätherische Oele. Ein ganz unverdächtiger Balsam ergab mit Schwefelkohlenstoff einen schwach gelb gefärbten Auszug, der verdampft den angenehmen Geruch des Balsams erkennen liess. Danach würde Schwefelkohlenstoff doch eine geringe Menge lösen (vgl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe) und event. erst ein grösserer Rückstand nach dem Verdunsten auf Verfälschungen schliessen lassen.

Kocht man 1 Th. Balsam unter starkem Schütteln oder Rühren fünfmal mit je 10 Th. Wasser aus, so erhält man ungefärbte Filtrate, aus welchen sich nach dem Erkalten Krystalle ausscheiden. Diese Krystalle sind die im Tolubalsam in freiem Zustande vorhandene Benzoësäure und Zimmtsäure. Kocht man den Rückstand zum sechsten Male mit Wasser unter Zusatz von 1 Th. gebranntem Kalk aus, so erhält man, weil das Calciumhydroxyd Farbstoff in Lösung bringt, ein gelbgefärbtes Filtrat; wird dieses mit Salzsäure angesäuert, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche in 10 Th. siedendem Wasser löslich sind und nach dem Erkalten dieser Lösung wieder erscheinen.

Diese letzteren Krystalle bestehen gleichfalls aus Benzoësäure und Zimmtsäure, aber sie stellen diejenigen Mengen dieser Säuren dar, welche vorher in Form von Estern im Balsam enthalten waren. Diese Ester werden durch das Kochen mit Calciumhydroxyd verseift.

Aufbewahrung in Porzellangefässen, grössere Vorräthe auf der Materialkammer, am besten in Blechgefässen. Auch der trockne Balsam fliesst etwas zusammen.

Anwendung. Der Tolubalsam erscheint nach einer Pause (Ph. G. I.) wieder unter den offizinellen Arzneimitteln. Seine medizinische Verwendung ist eine unbedeutende. Er geniesst einigen Ruf als auswurfbeförderndes Mittel und ist in neuester Zeit vielfach mit Kreosot zusammen in den Sommerbrodt'schen Kapseln verwendet. Ausserdem wird er gegen Krätze empfohlen. Dagegen ist seine Verwendung in der Parfümerie des feinen Wohlgeruchs wegen eine sehr ausgedehnte.

Benzinum Petroleï.

Petroleumbenzin; Benzin; Petroleumäther; Petroläther; Petroleo-Benzinum; Petroleo-Aether; Aether Petroleï; Essence de pétrole; Naphte de pétrole; Benzine; Pétroléine; Gazoline; Cerosolene; Rhigolene; Sherwood-oil.

Farblose, nicht fluorescirende Antheile des Petroleums, von 0,64 bis 0,67 spez. Gewichte, zwischen 55 und 75° übergehend, von starkem, nicht unangenehmem Geruche, in der Kälte nicht erstarrend, leicht zu entzünden.

Mischt man 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. rauchender Salpetersäure und schüttelt nach der Abkühlung 2 Th. Petroleumbenzin mit den Säuren, so darf sich die Mischung kaum färben und den Bittermandelölgeruch nicht annehmen.

Geschichtliches. Die Pharm. Germ. I. hatte als Aether Petroleï die zwischen 40 bis 65° C. übergehenden, als Benzinum Petroleï, die zwischen 65 bis 90° C. destillirenden Antheile des Petroleums recipirt. Pharm. Germ. II. hatte nur ein Destillationsprodukt des Petroleums aufgenommen, das Benzinum Petroleï, unter welchem

sie die zwischen 55 und 75° C. überdestillirenden Antheile des Petroleums verstand. Das Arzneibuch führt die nämliche Substanz unter dem gleichen Namen auf.

Bezüglich der Nomenklatur der aus dem Rohpetroleum zu gewinnenden Destillationsprodukte herrscht eine derartige Verwirrung, dass es nothwendig sein wird, zunächst eine Klarstellung dieser Verhältnisse zu versuchen.

Theoretisches. Den Produktionsgebieten nach unterscheidet man besonders zwei Sorten von Erdöl: Amerikanisches und Kaukasisches. — Das amerikanische Erdöl enthält vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe $C_n H_{2n+2}$, das kaukasische Erdöl enthält vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$. Dieselben gehören jedoch nicht zur Aethylenreihe, sondern sie sind Wasserstoffadditionsprodukte von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Beispielsweise ist in dem kaukasischen Erdöl der Kohlenwasserstoff $C_6 H_{12}$ = Hexahydrobenzol $C_6 H_6 . H_6$, der Kohlenwasserstoff $C_7 H_{14}$ = Hexahydrotoluol $C_7 H_8 . H_6$, der Kohlenwasserstoff $C_8 H_{16}$ = Hexahydroxlol $C_8 H_{10} . H_6$ u. s. w. enthalten.

Davon abgesehen bestehen beide Erdölsorten aus einem Gemisch der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe, deren Trennung bisher noch nicht möglich gewesen ist.

Bevor das Erdöl seiner wichtigsten Verwendung, derjenigen zu Beleuchtungszwecken, zugeführt werden kann, muss es von den leichtflüchtigen Antheilen durch fraktionirte Destillation befreit werden.

In Deutschland darf seit dem 1. Januar 1883 im gewöhnlichen Verkehr nur solches Petroleum feilgehalten und verkauft werden, welches im Abel'schen Prüfer unter 760 mm Druck erst von 21° C. an brennbare Dämpfe entwickelt. Andere Staaten schreiben andere Apparate und andere Entzündungspunkte vor.

Um diesen Vorschriften nachzukommen muss, wie gesagt, das Erdöl fraktionirt destillirt werden. Von den hierbei gewonnenen Fraktionen kommen namentlich die niedrig siedenden unter sehr verschiedenen Namen in den Handel, im Allgemeinen aber unterscheidet man die nachstehend aufgeführten Fraktionen:

Namen	Siedepunkt	Spez. Gewicht	Anwendung
Cymogen, gasförmig, durch Comprimiren verdichtet	0°	—	Dient zur Kälteerzeugung bei der künstlichen Bereitung von Eis.
Rhigolen, durch Kältemischung verdichtet	18,3°	0,600	Bisweilen als Anästheticum benutzt.
Petroleumäther, Keroselen, Gasäther, Rhigolen, Sherwoodoil	40—70°	0,65—0,66	Dient als Lösungsmittel für Kautschuk und Oele, als Anästheticum und zur Kälteerzeugung.
Gasoline, Gasolene, Canadol, Neolin	70—90°	0,66—0,69	Zur Extraktion von Fetten aus Samen, zum Entfetten von Wolle, zur Leuchtgasbereitung.
Benzin, Naphtha, Safety oil, Danforth's Oil.	80—110°	0,69—0,70	Als Fleckenreinigungsmittel und zu Heizzwecken.
Ligroine	110—130°	0,71—0,73	Zum Brennen in Ligroinlampen und zur Bereitung von Leuchtgas.
Putzöl, sog. künstliches Terpentinöl	130—150°	0,73—0,75	Zum Putzen von Maschinentheilen, Verdünnen von Oelfarben (in der Wachstuchfabrikation).
Leuchtpetroleum, Burningoil, Kerosen, Kerosin, Oleophin, Australöl, Standard oil	150—250°	0,75—0,85	Als Leuchtpetroleum.
Schmieröl, Mölhringsöl, Lubricatingöl	250—300°	0,85—0,90	Als Schmiermittel, zur Gasbereitung und zur Darstellung von Paraffin.
Paraffinöle, Vaselinöle, Cosmoline	über 300°	0,90—0,93	Desgl.

Fast jede Fabrik hat für ihre Produkte andere Bezeichnungen, so dass man sich mehr an die Eigenschaften (spez. Gewicht und Siedepunkt) als an die Namen halten muss.

Zu beachten ist, dass das Arzneibuch ausdrücklich das Destillationsprodukt des Petroleums verwendet wissen will. Das sog. „Lignit-Benzin“, welches bei der Destillation von Braunkohlen gewonnen wird und einen wenig angenehmen Geruch besitzt, ist vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Es muss endlich darauf hingewiesen werden, dass in Frankreich unter Benzin in der Regel der von uns Benzol genannte Kohlenwasserstoff C_6H_6 verstanden wird.

Reinigung des Petroleumbenzins. Für chemische Zwecke oder wegen Verharzung in Folge langer Lagerung oder zur Verbesserung des Geruches wird zuweilen eine Reinigung gefordert. Dieselbe besteht darin, dass man 1 kg des Benzins zuerst mit 50 bis 100 gr conc. reiner Schwefelsäure oder doppelt soviel Englischer Schwefelsäure kräftig durchschüttelt, nach einer Stunde dekanthirt, um dann das Dekanthat noch mit $^1/_{20}$ Vol. verdünnter Aetznatronlauge kräftig zu durchschütteln und nun einer Rektifikation aus dem Wasserbade zu unterwerfen. Dass wegen Feuergefährlichkeit hierbei Vorsicht nöthig ist, übersehe man nicht.

Eigenschaften des Petroleumbenzins. Dasselbe ist eine völlig farblose, klare, durchsichtige, nicht fluorescirende, leichtflüssige und leichtbewegliche, auch sehr leicht und völlig flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, entfernt an Brennpetroleum erinnerndem Geruche und weder von bitterem, noch brennendem, noch theerartigem, vielmehr mildem, schwach ätherartigem Geschmacke. Spez. Gew. 0,640—0,670. In Berührung mit Luft nimmt das Petroleumbenzin Sauerstoff auf und bildet Substanzen, welche einen höheren Siedepunkt und ein höheres spezifisches Gewicht haben, auch die Ursache davon sind, dass altes Benzin beim Abdunsten auf Papier einen Fettfleck hinterlässt, welcher im Laufe einer halben bis ganzen Stunde nicht verschwindet, während frisches Petroleumbenzin einen in einer Minute verschwindenden Fleck erzeugt[1]). Frisch gewonnenes Petroleumbenzin siedet zwischen 50 und 80° C., älteres zwischen 60 und 100°.

Petroleumbenzin ist ein Lösungsmittel für fette und flüchtige Oele, mit denen es sich in allen Verhältnissen mischen lässt (die Mischung mit Ricinusöl[2]) theilt sich in 2 Schichten mit verschiedenem Oelgehalte).

Zu seiner Lösung erfordert es 5—6 Th. 90proc. Weingeist, während es sich mit absolutem Weingeist in allen Verhältnissen klar mischen lässt. Dagegen löst Petroleumbenzin 90proc. Weingeist nur in geringen Spuren auf. Es ist ferner klar mischbar in allen Verhältnissen mit Chloroform, Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Mit conc. Schwefelsäure geschüttelt, mischt es sich nicht und färbt diese auch nicht, oder unter Schütteln nach Verlauf von 2 Minuten höchstens gelblich.

Es ist ein Lösungsmittel für feste und flüssige Fette, Kautschuk, Asphalt, Terpentin (letztere Lösungen sind nicht ganz klar und scheiden unbedeutende Flöckchen ab). Colophon, Dammar, Mastix löst es nur zum grössten Theile und langsam, nicht löst es Copal, Schellack, Körnerlack, Bernstein.

Rosanilin, Carmin, wasserlösliches Indigoblau werden von Petroleumbenzin (und anderen Benzinen) nicht gelöst. Pikrinsäure löst es in höchst unbedeutender Menge, ohne eine gelbe Farbe anzunehmen (Lignit-Benzin löst Pikrinsäure nur in unbedeutenden Spuren, während Benzol sie leicht löst und sich damit gelblich bis gelb färbt). Alle Benzine lösen Salicylsäure, auch Phenolphtaleïn.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Petroleumbenzin der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der gesättigten Reihe, hauptsächlich aus Pentan C_5H_{12} und aus Hexan C_6H_{14}.

---

[1]) Auch der Umstand, dass bei chemischen Arbeiten der benutzte Petroläther trotz öfterer Rektifikation aus dem Wasserbade immer wieder einen bei 100° nicht flüchtigen Rückstand hinterlässt, ist auf Sauerstoffaufnahme aus der Luft zurückzuführen.

[2]) Ricinusöl lässt sich überhaupt mit Mineralölen nicht mischen.

Aufbewahrung. Da sich Petroleumbenzin an der Luft begierig oxydirt, es auch leicht entzündlich ist, so liegt es nahe, dass es in gut verstopften, nur bis zu $^3/_4$ des Inhaltes angefüllten Gefässen unter denselben Vorsichtsmassregeln wie der Aether (S. 211) an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muss. Starke Glasflaschen von circa 0,5 Liter Fassungsvermögen mit guten Korkstopfen geschlossen (Glasstopfen sind hier ganz unpassend, da sie weniger dicht schliessen), sind als Vorrathsgefässe am geeignetsten. Ist es gefordert, bei Licht einzufassen oder abzuwägen, so vergesse man nicht, dies unter Leuchtung mit einer Laterne oder Lampe, deren Flamme innerhalb eines Glascylinders brennt, niemals aber bei frei brennendem Lichte vorzunehmen. Die Verbrennung eines Gemisches von Petroleumbenzindampf mit atmosphärischer Luft erfolgt mit einer doppelt so starken Detonation als beim Aether. Man sei also vorsichtig! Für Petroleumbenzin ist übrigens auch ein Vorrathsgefäss aus Weissblech zulässig.

Prüfung. Das Arzneibuch verlangt, dass das Petroleumbenzin farblos und nicht fluorescirend sei, dass es das spez. Gewicht 0,64—0,67 besitze und zwischen 55 und 75° übergehe. Letztere Forderung wird sich aus den schon entwickelten Gründen nicht in allen Fällen erfüllen lassen. Der Geruch sei nicht unangenehm; hierauf ist Gewicht zu legen, weil Braunkohlenbenzin in Folge beigemengter Schwefelverbindungen in der Regel einen etwas unangenehmen Geruch besitzt. In der Kälte soll es nicht erstarren, wodurch sich das Petroleumbenzin vom Benzol unterscheidet, welches letztere unter 0° zu Krystallen erstarrt, die bei + 6° schmelzen.

Mischt man 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. rauchender Salpetersäure und schüttelt nach der Abkühlung 2 Th. Petroleumbenzin mit den Säuren, so darf sich die Mischung kaum färben und den Bittermandelölgeruch nicht annehmen.

Diese, gegen einen zufälligen Gehalt an Benzol sich richtende Prüfung bedarf einer weiteren Verständigung. Lässt man auf rauchende Salpetersäure Benzol einwirken, so entsteht unter Dunkelfärbung der Mischung das durch den bittermandelölartigen Geruch charakterisirte Nitrobenzol (Mirbanöl) $C_6H_6 + HNO_3 = H_2O$[1]) $+ C_6H_5NO_2$.

Liegt in der That ein reines Petroleumbenzin vor, so verläuft die Prüfung sehr einfach: Man trägt unter Umrühren die abgewogene Menge Schwefelsäure in die abgewogene Menge Salpetersäure ein, mischt nach dem Erkalten die abgewogene Menge Petroleumbenzin hinzu und schüttelt durch. In diesem Falle kann man diese Prüfung in einem Glasstopfengefässe ausführen. Da das Petroleumbenzin im chemischen Sinne parum affinis ist, so wird eine Reaktion nicht stattfinden. Ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ist immer gelb gefärbt; es wird daher diese Färbung auch beim Schütteln mit Petroleumbenzin bestehen bleiben, nur darf sie nicht intensiver werden, als diejenige der Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung an sich.

Ganz anders werden sich die Verhältnisse gestalten, sobald ein benzolhaltiges Benzin zur Prüfung vorliegt. Würde man dieses in den angegebenen Gewichtsverhältnissen einfach zusammenmischen wollen, so könnte man die unangenehmsten Ueberraschungen erleben durch den Eintritt einer höchst stürmischen Reaktion. Es empfiehlt sich daher, die vorgeschriebene Menge Petroleumbenzin tropfenweise mit besonderer Vorsicht in das erkaltete Säuregemisch einzutragen und diese Reaktion in einem Probirglase auszuführen.

Zur Prüfung auf Lignitbenzin erhitzt man eine Mischung von 4 Volum des Benzins mit 1 Vol. weingeistiger Ammoniakflüssigkeit und etwas Silbernitrat durch Einstellen in ein Becherglas mit heissem Wasser einige Minuten bis zum Sieden. Es darf unter diesen Umständen kein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid entstehen. Lignitbenzol enthält stets Schwefelverbindungen, welche unter diesen Umständen Silbersulfid bilden.

---

[1]) Der Schwefelsäurezusatz ist lediglich vorgeschrieben, um das entstandene Wasser zu binden.

Wirkung und Anwendung. In zerstäubtem Zustande auf die Haut gebracht, erzeugt Petroleumbenzin Kältegefühl und Gefühllosigkeit. In Dampfform eingeathmet, bewirkt es Schlaf und Bewusstlosigkeit, auch rauschähnliche Zustände.

Man benutzt es äusserlich in zerstäubtem Zustande als Kälte-Anästheticum (Simpson), mit fetten Oelen gemischt als Einreibung bei rheumatischen Schmerzen (Wunderlich). Die Angaben über die innere Anwendung des Petroleumbenzins (gegen Darmtrichinen etc.) beruhen zumeist auf Verwechslung mit Benzol (welches die Franzosen, wie schon bemerkt, Benzin nennen).

Die technische Anwendung des Petroleumbenzins ist eine sehr ausgedehnte. Man benutzt es als Fleckenreinigungsmittel, als Lösungsmittel für Fette und Oele etc. Zu empfehlen ist es auch als Tödtungsmittel für kleine Insekten (Motten), Würmer, Wanzen. Doch lasse man bei allen diesen Verwendungen niemals die grosse Feuergefährlichkeit ausser Acht. Es empfiehlt sich, das in der Receptur sowohl wie im Handverkaufe abzugebende Petroleumbenzin stets mit der Signatur Vorsicht! feuergefährlich! zu bezeichnen.

Benzoë.

Benzoïnum; Resina Benzoë; Asa dulcis; Benzoëharz; Benzoin; Gum Benzoin; Benjoin; Gum Benjamin.

Aus Siam kommendes Harz in flachen oder gerundeten, braunen, innen weissen Stücken, welche, im Wasserbade erwärmt, einen sehr angenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen stechende Dämpfe abgeben. Von 5 Theilen Weingeist wird Benzoë in gelinder Wärme aufgelöst. Das Filtrat giebt mit Wasser eine milchige, wohlriechende, blaues Lackmuspapier röthende Flüssigkeit. Erwärmt man 1 Theil Benzoë mit 10 Theilen Schwefelkohlenstoff, so erweicht sie. Aus dem farblosen Filtrate krystallisirt in der Kälte Benzoësäure heraus.

Geschichtliches. Ibn Batuta, der grösste Reisende der Araber, der in der Mitte des 14. Jahrhunderts einen grossen Theil von Asien besuchte, erwähnt unter den Produkten der Insel Sumatra, damals Klein-Java genannt, „Luban djawi", d. h. Weihrauch von Java, aus welchem Namen durch Banjawi, Benjui und Benzui „Benzoë" entstand. Die Bekanntschaft des Abendlandes mit der Benzoë lässt sich bis 1461 zurückverfolgen, in welchem Jahre der ägyptische Sultan dem Dogen von Venedig mit anderen Kostbarkeiten 30 Rotoli Benzoë schenkte.

1521 findet es sich unter den in Venedig häufiger vorkommenden Drogen. 1571 findet es sich in der Esslinger Arzneitaxe als „Asa dulcis". Die Chemiker des 16. Jahrhunderts stellten durch trockene Destillation das Oleum Benzoës dar und bemerkten bei dieser Gelegenheit wiederholt das Auftreten von Krystallnadeln der Benzoësäure. Turquet de Mayerne aus Genf (1573—1655) lehrte die Darstellung der Säure durch Erhitzen des mit Sand gemengten Harzes und Sublimation in eine darüber gestülpte Düte.

Abstammung. Die Benzoë ist das Harz der *Styrax Benzoin Dryander* (Benzoin officinale Hayne), Familie der Styraceae (Fig. 85.) Der Benzoë-Storaxbaum ist mittelhoch mit mannsdickem Stamm und ansehnlicher Krone. Die kurz gestielten Blätter sind eiförmig-länglich, zugespitzt, oberseits schwach glänzend und kahl, unterseits weissfilzig. Die Zweige sind bräunlichfilzig. Ebenfalls weissfilzig sind die aus Trauben zusammengesetzten rispigen Blüthenstände. Die 5zähligen Blüthen haben lanzettliche Kronenblätter, die aussen ebenfalls weissfilzig wie der Kelch, innen rothbraun und kahl sind. Die Staubblätter sind röhrig verwachsen. Die Frucht enthält nur einen röthlich-kastanienbraunen Samen mit 6 helleren Längsstreifen.

Der Baum ist heimisch auf Java und Sumatra und wird auch auf beiden Inseln kultivirt, er liefert vom 6. bis 20. Jahr Benzoë. Ob die vom Festlande Hinterindiens

kommende Siam-Benzoë ebenfalls von Styrax Benzoin stammt, ist zweifelhaft. Nach Holmes steht diese Art der genannten mindestens sehr nahe. (Pharm. journ. and trans. 1883.) — Dieser Unsicherheit wegen ist vom Arzneibuch eine bestimmte Stammpflanze garnicht angegeben.

Zur **Gewinnung** des Harzes macht man in die Rinde Einschnitte, aus welchen der weisse Harzsaft ausfliesst, der bald zur besten Mandelbenzoë erstarrt. Das Harz älterer Bäume ist mehr braun und massig. Die schlechtesten Sorten gewinnt man nach dem Fällen der Bäume. Tschirch hat in Java die sehr auffallende Beobachtung gemacht, dass der Baum ursprünglich weder Sekretbehälter noch ein Sekret enthält. Erst bei Verwundung des Baumes fliesst nach einiger Zeit das Harz aus, welches also als ein pathologisches Produkt der Verletzung anzusehen ist, nach der sich in der Rinde alsdann auch lysigene Höhlen unregelmässiger Gestalt bilden. (Sitzungsber. d. Ges. naturforsch. Freunde zu Berlin 1889. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1888.)

Die rohe Waare wird meist in Blöcken nach den Häfen gebracht, hier an der Sonne oder in heissem Wasser erweicht und in Kisten gefüllt.

Handelssorten und Beschreibung. Man unterscheidet im Handel verschiedene Sorten der Benzoë, die man danach gruppirt, ob sie nur Benzoësäure oder neben derselben auch Zimmtsäure enthalten:

a) Nur Benzoësäure enthaltend:

1. Siam-Benzoë. Gelangt seit ungefähr 1853 nach Europa. Die am höchsten geschätzte Sorte. Sie besteht aus einer schön braunen, etwas durchscheinenden Grundmasse, die mehr oder weniger hellergefärbte, oft fast weisse „Mandeln“ einschliesst (Benzoë amygdaloïdes). Die beste Sorte besteht, von geringen Verunreinigungen durch Holz und Rinde abgesehen, ausschliesslich aus solchen losen „Mandeln oder Thränen“ (Benzoë in lacrimis seu granis). Die letzteren sind auf dem Bruch milchweiss, wachsartig oder glasglänzend. Sie sind spröde, im Munde erweichend, in der Wärme von vanilleartigem Geruch, bei 75° schmelzend, wogegen die gewöhnliche Sorte erst bei 90° schmilzt, auch reicher an Benzoësäure ist. Spez. Gew. 1,16—1,17, nach Hager 1,235.

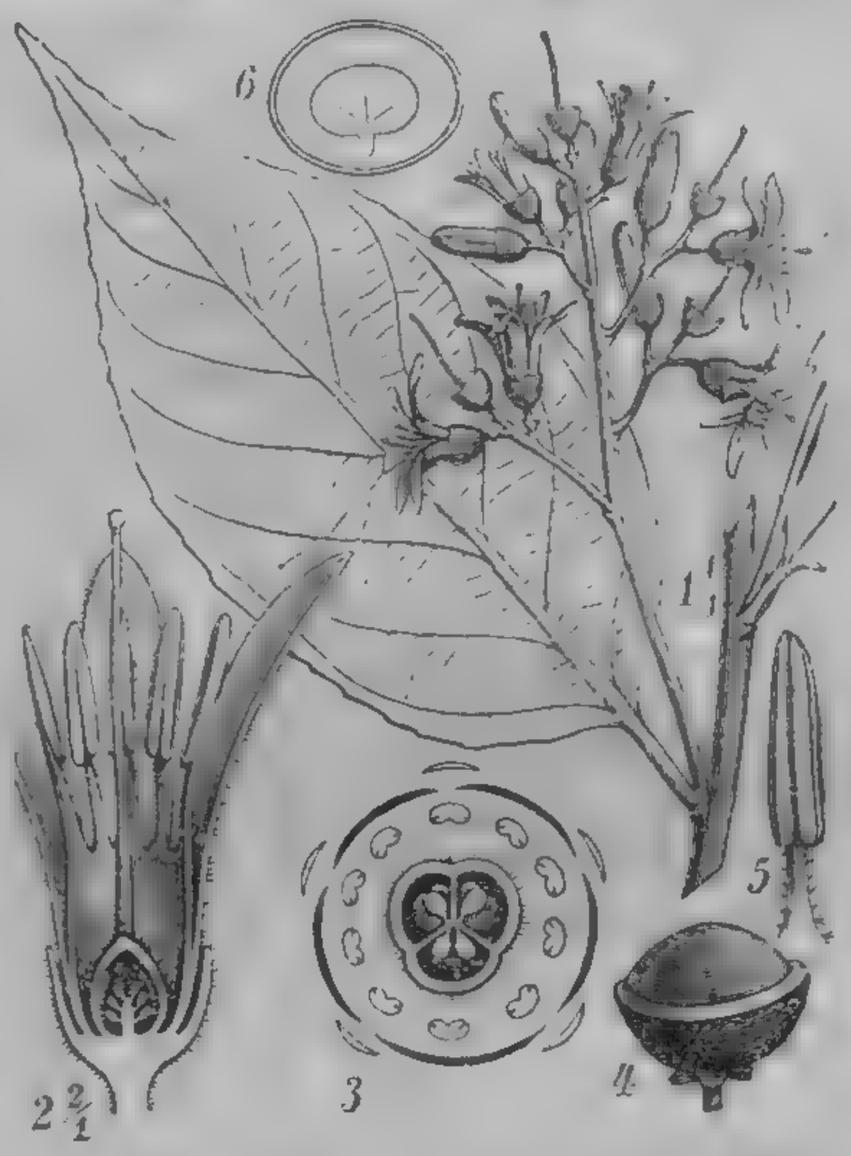


Fig. 85. Styrax Benzoin Dryander. 1. Blüthenzweig. 2. Blüthe längs durchschnitten. 3. Diagramm der Blüthe. 4. Frucht, deren obere Hälfte abgetragen ist, um den gefurchten Samen zu zeigen. 5. Staubgefäss von innen. 6. Same, längs durchschnitten (nach Karsten).

2. Calcutta-Benzoë, Blockbenzoë (Benzoë in sortis, Benzoë in massis) besteht aus grossen, porösen, rothbraunen Massen, die mit kleineren, hellen Thränen durchsprengt sind und zahlreiche Pflanzentrümmer enthalten. Spez. Gewicht 1,10 bis 1,12.

3. Palembang-Benzoë, eine neue, sehr billige Sorte, die sich zur Herstellung der Benzoësäure, aber nicht zur direkten pharmazeutischen Verwendung eignen soll (Saalfeld, Arch. f. Pharm. 1880).

b) Zimmtsäure enthaltend. Geruch mehr styraxähnlich.

1. Sumatra-Benzoë. Sie gelangt in grossen viereckigen Blöcken in den Handel, welche aussen Eindrücke von Matten zeigen und besteht aus matt grauröthlicher Grundmasse mit zahlreichen, weissgelblichen Mandeln. Geringere Sorten sind mit viel Rinde verunreinigt. Der Schmelzpunkt der Mandeln liegt bei 85°, derjenige der Grundmasse bei 95°.

2. Penang-Benzoë oder Storax-Benzoë, von besonders feinem und eigenthümlichem Geruch. Sie bildet braune Massen ohne Mandeln und wird augenscheinlich durch Zusammenschmelzen gewonnen; sie ist meist porös und enthält viele Unreinigkeiten. Spez. Gew. nach Hager 1,145—1,155.

Eigenschaften. Die Benzoë ist in Chloroform sehr wenig, in Aether nur zum Theil, in Weingeist bis auf fremde Beimengungen, wie Rinde, völlig löslich. 1 Th. Benzoë erfordert 5 Th. 90%igen Weingeist zur vollständigen Lösung. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser wird eine weissmilchige Flüssigkeit gebildet (*Lac virginale*), aus welcher sich in der Ruhe das Harz

ausscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich carminroth, mit Wasser vermischt färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett oder lila. Salpetersäure erzeugt damit: Pikrinsäure, Benzoëresinsäure, Benzoësäure, Bittermandelöl und Blausäure. Mit Zinkstaub destillirt liefert sie reichlich Toluol. Bei der trocknen Destillation entsteht neben Benzoësäure Styrol (5 %). Dieterich fand bei der Sumatra-Benzoë: Säurezahl 105,0, Esterzahl 98,0, Verseifungszahl 203,0.

Bestandtheile. Benzoë ist ein Gemenge von 3 oder 4 Harzen und enthält daneben Benzoësäure (14—18 %), in einigen Sorten (s. oben) in loser Verbindung mit Zimmtsäure, in einer Sumatra-Benzoë fand Aschoff nur Zimmtsäure und keine Benzoësäure. Nach Rump ist die Benzoësäure im Harz an eine andere Säure gebunden und daher nur die Darstellung der Säure auf nassem Wege rationell. Derselbe wies auch Vanillin nach. — Durch Kochen mit wässerigem kohlensauren Natron wird der Benzoë die Säure und Gammaharz entzogen. Aus dem Rückstande bringt Aether Alphaharz und nach längerem Stehen sich wieder aus der ätherischen Lösung abscheidendes Deltaharz in Lösung, worauf der Rückstand hauptsächlich aus Betaharz besteht, das durch Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt werden kann. Sämmtliche 4 Harze liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat: Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und flüchtige Fettsäuren.

Prüfung. Das Arzneibuch lässt nur die aus Siam kommende Benzoë zu, verlangt also ein von Zimmtsäure freies Harz. Zur Prüfung auf Zimmtsäure zerreibt man 3—4 gr des Harzes mit kaltem Wasser zu einem Brei, setzt mehr Wasser zu, erwärmt bis fast zum Kochen und filtrirt heiss. Das Filtrat wird bei sehr geringer Wärme auf 7—9 gr eingeengt, dann bis zum Kochen erhitzt und mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd versetzt. Ein Bittermandelölgeruch beweist die Gegenwart von Zimmtsäure. Auch kann man die Benzoë zu Pulver zerreiben, erwärmen und mit Chromsäure versetzen. Es tritt bei Gegenwart von Zimmtsäure dann ebenfalls ein Bittermandelölgeruch auf.

Den Prüfungen, die das Arzneibuch vorschreibt, ist kaum etwas hinzuzusetzen. Die Fähigkeit der mit Wasser gemischten alkoholischen Lösung, Lackmuspapier zu röthen, verdankt sie der in ihr enthaltenen Benzoësäure. Es sei erwähnt, dass die oben aufgeführte Palembang-Benzoë in alkoholischer Lösung mit Wasser vermengt keine gleichmässig milchige Flüssigkeit giebt, sondern sofort Flocken abscheidet. — Bei der Behandlung der Siambenzoë mit Schwefelkohlenstoff erhielt Hirschsohn 50 Proc. Lösliches und aus diesem 30 Proc. Krystalle, wogegen aus der Sumatrabenzoë nur geringe Mengen sich lösten.

100 Th. in Alkohol gelöste Benzoë müssen mindestens 6,6 gr wasserfreies Natriumcarbonat, in Wasser gelöst, sättigen, was ungefähr 15 Proc. Benzoësäure entspricht.

Anwendung. Die Benzoë wird selten an Stelle der Benzoësäure in Pillen und Emulsionen oder als Tinctur gegen Katarrhe der Luftwege gegeben. Ausser zur Darstellung der Benzoësäure wird sie besonders zu kosmetischen und Räuchermitteln verwendet. Neuerdings setzt man sie ihres angenehmen Geruches und ihrer schwach desinficirenden Eigenschaften wegen in der Pharmazie dem Schweineschmalz und dem Talg zu. S. auch Adeps bezoatus S. 199.

Bismutum subnitricum.

Basisches Wismutnitrat; Wismutsubnitrat; Wismuthydriumnitrat; basisches salpetersaures Wismut; Wismutweiss; Bismuthum subnitricum; Bismutum hydrico-nitricum; Magisterium Bismuthi; Sousazotate de bismuth; Magistère de bismuth; Sousnitrate de bismuth; Blanc de bismuth; Subnitrate of bismuth; White pearl ash; Magistery of bismuth.

1 Th. grob gepulvertes Wismut wird in zuvor auf 75 bis 90° erhitzte 5 Th. Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht ohne Unterbrechung in kleinen Mengen eingetragen, und die gegen das Ende sich ab-

schwächende, heftige Einwirkung durch verstärktes Erhitzen der Wismutlösung unterstützt. Letztere wird nach mehrtägigem Stehen klar abgegossen und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden mit wenig salpetersäurehaltendem Wasser einige Mal abgespült; hierauf wird 1 Th. derselben mit 4 Th. Wasser gleichmässig zerrieben und unter Umrühren in 21 Th. siedendes Wasser eingetragen.

Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Ablaufen des Filtrates mit einem gleichen Raumtheile kalten Wassers nachgewaschen und nach Ablauf der Flüssigkeit bei 30° ausgetrocknet.

Weisses, mikrokrystallinisches, sauer reagirendes Pulver.

Bei 120° verliere es 3 bis 5 von 100 Gewichtstheilen und hinterlasse beim Glühen, unter Entwickelung gelbrother Dämpfe, auf 100 Theile 79 bis 82 Theile Wismutoxyd.

0,5 g basisches Wismutnitrat lösen sich in der Kälte in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Entwickelung von Kohlensäure klar auf. Ein Theil dieser Lösung, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, gebe ein farbloses Filtrat. Ein zweiter Theil, mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gebe ein Filtrat, das nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

Wird 1 g basisches Wismutnitrat bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben und in 3 ccm Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

0,5 g, in 5 ccm Salpetersäure gelöst, geben eine klare Flüssigkeit, welche, mit 0,5 ccm Silbernitratlösung versetzt, höchstens opalisirend getrübt, sowie durch 0,5 ccm einer mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Baryumnitratlösung nicht verändert werde. Mit Natronlauge im Ueberschusse erwärmt, darf das Präparat Ammoniak nicht entwickeln.

Geschichtliches. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts verkaufte Nicolas Lemery Wismutmagisterium als ein Geheimmittel gegen Magenkrampf, Migräne und andere Nervenleiden. Er vertrieb seine Arznei als Geheimmittel. 1786 brachte Odier zu Genf das Mittel wieder in Gebrauch, es gerieth aber wieder in Vergessenheit. Einige Jahre später wurde die Bereitungsmethode zwar bekannt, aber man hielt es für Wismutoxyd, bis 1802 Valentin Rose in Berlin und Bucholz in Erfurt die richtige Zusammensetzung nachwiesen. Bis 1840 war das basische Wismutnitrat stark arsenhaltig. Seit dem Inkrafttreten der Ph. Germ. I. wird ein arsenfreies Präparat gefordert, von welchem behauptet wird, dass ihm ein Theil der früher dem basischen Wismutnitrat nachgerühmten guten Wirkung abgehe.

Das Wismutmetall war schon den Alten bekannt, welche es jedoch mit Zinn oder Blei verwechselten. Basilius Valentinus im 15. und Agricola im 16. Jahrhundert haben es zuerst als ein von Zinn und Blei verschiedenes Metall erkannt. Letzterer nannte es **Bisemutum, Paracelsus aber Wisemut.**

Darstellung. Das im Handel vorkommende Wismutmetall ist in der Regel durch andere Elemente ziemlich stark verunreinigt. Für gewöhnlich enthält es ausser Wismut noch: Arsen, Antimon, Blei, Silber, Kupfer, Eisen. Nur das aus Peru stammende Wismut soll arsenfrei sein. Die hier am meisten in Betracht kommende Verunreinigung ist diejenige durch Arsen.

Die Vorschriften, welche gegeben wurden, um das Wismut von Arsen zu befreien: 1. Schmelzen mit Kaliumnitrat und 2. Schmelzen mit Natriumcarbonat + Schwefel, wobei das Arsen vollständig in die Schlacken übergehen soll, liefern, wie schon Riekher nachwies, nicht mit Sicherheit ein völlig arsenfreies Wismut. Es ist daher auch heute noch die hier gestellte Aufgabe: aus einem arsenhaltigen Wismutmetall ein arsenfreies, basisches Wismutnitrat herzustellen.

Ph. G. II. liess zu diesem Zwecke das Wismutmetall mit Natriumnitrat schmelzen, wobei Wismutoxyd und Arsensäure gebildet wurden. Durch Behandeln mit Natronlauge sollte die Arsensäure aus dem Wismutoxyd so zu sagen herausgewaschen werden.

Da dieses Verfahren ziemlich umständlich war, so hat das Arzneibuch auf eine Bereitungsweise zurückgegriffen, welche von R. Schneider (Journ. pr. Ch. XX, 418) angegeben und von C. Schneider (Archiv d. Pharm. 1880, XIV, 109) warm empfohlen worden war, und welche gestattet, aus einem verhältnissmässig arsenreichen Wismut ein arsenfreies, basisches Wismutnitrat zu gewinnen.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist folgender: Trägt man arsenhaltiges Wismut in auf 75—90° erwärmte Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. ein, so geht das Wismut als Wismutnitrat in Lösung, das Arsen aber wird zu Arsensäure oxydirt, welche mit dem vorhandenen Wismutnitrat = Wismutarseniat d. i. arsensaures Wismut bildet. Dieses Wismutarseniat ist in Salpetersäure sehr schwer löslich, in einer Lösung von Wismutnitrat, welche möglichst wenig freie Salpetersäure enthält, so gut wie unlöslich. Man ist also in der Lage, sämmtliches Arsen durch Ueberführen in diese unlösliche Verbindung aus der Wismutnitratlösung zu entfernen. Man verfährt bei der Darstellung des Wismutnitrates zweckmässig wie folgt:

In einen nicht zu dünnwandigen Kolben von etwa 5 Liter Fassungsraum füllt man 2500 gr Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. Diesen Kolben setzt man schräg, in einem Winkel von etwa 50—55° zur Ebene, in ein Sandbad oder in ein Wasserbad ein und heizt langsam an. Sobald die Temperatur der Salpetersäure 80° erreicht hat, stellt man die Feuerung ab und beginnt nun 500 gr Wismut einzutragen, welche man vorher zu einem groben Pulver zerstossen hatte. Um den Kolben nicht zu gefährden, ist es zweckmässig, das Pulver durch Sieben von grösseren Stücken zu befreien.

Diese 500 gr Wismutmetall trägt man mittels eines Löffels aus Porzellan in die auf 80° erwärmte Salpetersäure in kleinen Portionen ein. Die ersten eingetragenen Mengen von Wismut verursachen zunächst nur eine mässige Entwickelung fast ungefärbter Dämpfe. Sehr bald aber wird die Einwirkung stürmischer unter Entweichen düsterer, brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2. Man regelt nun den Zusatz von Wismut in der Weise, dass man das Metall ohne grössere Pausen, aber eine neue Portion erst dann einträgt, wenn die vorher eingetragene fast gelöst ist. Die Menge des jedes Mal zuzusetzenden Wismuts bemisst man nach der Heftigkeit der eintretenden Reaktion. Wie man sich durch Einsenken eines Thermometers überzeugen kann, ist die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit gegen das Ende der Auflösung etwa 95°; sie ist also durch die bei der Reaktion entbundene Wärme erhöht worden. Wegen des massenhaften Auftretens von Stickstoffdioxyd muss die ganze Operation unter einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen werden. Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall etwas träge, so unterstützt man sie durch Erwärmen.

Man gelangt schliesslich zu einem Punkte, wo die Hauptmenge des Wismuts gelöst ist und nur ein geringer, grauweisser Bodensatz vorhanden ist, welcher aus Wismutmetall, Wismutarseniat und event. basischem Wismutnitrat besteht.

Man lässt nun erkalten, giesst die völlig erkaltete Lösung in eine entsprechend grosse, starkwandige Glasflasche[1]) und stellt diese nun bei mittlerer Temperatur so lange zur Seite, bis sich die Flüssigkeit absolut geklärt hat. Das kann in dem einen Falle längere, im anderen kürzere Zeit dauern.

Das Arzneibuch schreibt nun vor, die geklärte Flüssigkeit einfach von dem Bodensatze abzugiessen. Es ist jedoch unbedingt zu empfehlen, die abgegossene Flüssigkeit

---

[1]) Es empfiehlt sich bei präparativen Arbeiten stets, Lösungen zum Absetzen in Glasflaschen umzugiessen, da die dünnwandigen Kolben allen möglichen Zufällen ausgesetzt sind.

auch noch zu filtriren, um kleine Mengen suspendirten Wismutarseniates sicher zu beseitigen. Die Filtration geht bei Benutzung mittelgrosser Trichter und starken Filtrirpapieres ohne Schwierigkeit von Statten. An Stelle von Filtrirpapier kann man auch Collodiumwolle oder mit Salpetersäure gewaschenen Asbest benutzen. Die klare Wismutnitratlösung wird nun durch Verdampfen in einer Porzellanschale zur Krystallisation gebracht. Zur Erzielung schöner Krystalle, welche sich später bequem abwaschen lassen, ist es nothwendig, den Punkt, wenn das Wismutnitrat zu krystallisiren beginnt, genau abzupassen. Man erreicht dies dadurch, dass man öfter eine kleine Probe auf Uhrgläser bringt und zusieht, ob sich Krystalle abscheiden. Ist dies der Fall, so setzt man die Schale 1—2 Tage an einem kühlen Orte zur Seite.

Nach dieser Zeit giesst man von den ausgeschiedenen Krystallen die Mutterlauge ab, dampft diese nochmals etwas ein und erhält nun eine weitere Menge Krystalle. Die Mutterlauge wird aufbewahrt, die vereinigten Krystalle aber bringt man in einen an seiner Ausflussöffnung mit etwas Asbest oder Collodiumwolle lose verstopften Trichter oder in ein Perforat aus Porzellan, lässt sie gut abtropfen und wäscht einige Male mit kleinen Mengen einer Mischung von 7 Th. Wasser und 2 Th. Salpetersäure nach. 2 Th. Wismut geben etwa 4 Th. dieser Krystalle, welche neutrales Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$, sind.

Chemie. Die Auflösung des Wismutmetalles in Salpetersäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Wismut}}{2\,Bi} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Wismutnitrat}}{2\,Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO}$$

Das ungefärbte Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu Stickstoffdioxyd NO_2 (= Untersalpetersäure), welches düstere, braune Dämpfe bildet.

Das neutrale Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen triklinen Prismen. Es reagirt stark sauer, trotzdem es ein neutrales Salz ist, und schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, wobei zunächst basisches Wismutnitrat entsteht, welches schliesslich in Wismutoxyd übergeht.

In salpetersäurehaltendem Wasser löst sich das neutrale Wismutnitrat ohne Veränderung auf. Durch reines Wasser aber wird es zersetzt, indem Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird und basische Wismutnitrate sich ausscheiden.

Die nähere Zusammensetzung dieser basischen Wismutnitrate ist abhängig von den Umständen (Concentration und Temperatur, Dauer der Einwirkung), unter welchen das Wasser einwirkt.

Wenn man die Erklärung: Basische Salze sind neutrale Salze, verbunden mit dem zugehörigen Metalloxyd oder Metallhydroxyd, acceptirt, so würde der einfachste Ausdruck für das basische Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 . Bi(OH)_3$, und die Entstehung dieser Verbindung in nachstehender Weise zu interpretiren sein:

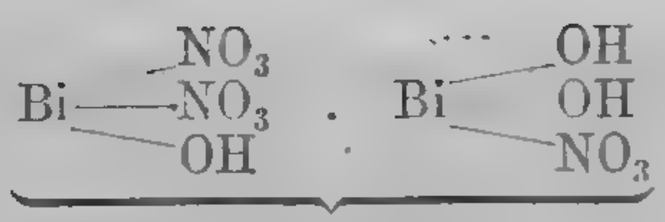
$$\underset{\text{Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + H\,OH + H\,OH + H\,OH =$$

I.

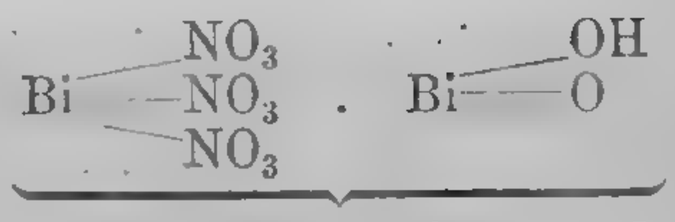
$$3\,HNO_3 + (NO_3)_2Bi\,.\,Bi(OH)_2$$

Salpetersäure — basisches Wismutnitrat.

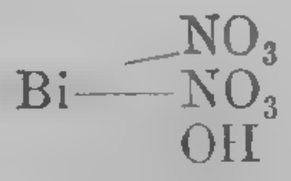
Aus dieser einfachen, als I bezeichneten Formel werden nun in den Lehrbüchern durch Umstellung und durch Wasserabspaltung verschiedene, namentlich den Nichteingeweihten verwirrende Formeln gemacht, die schliesslich alle das Gleiche sagen, z. B.:



Lediglich durch Umstellung von I entstanden.



Durch Wasserabspaltung aus I entstanden.



Es ist nur 1 Atom Bi in Rechnung gestellt.

In der Regel wird dem Wismutsubnitrat die Formel:

zugeschrieben, indessen stimmt dieselbe für das Präparat des Arzneibuches nicht ganz, da sie einen Gehalt von 88% Bi_2O_3 verlangt.

In Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheidet sich ein Wismutsubnitrat aus, welches etwa die Zusammensetzung $Bi(NO_3)(OH)_2$ hat und in Folge längerer Berührung mit Wasser in das noch basischere Salz $Bi(NO_3)(OH)_2 . Bi(OH)_3$ übergeht. Dieser allmähliche Uebergang verursacht die Bildung grösserer Kryställchen (in Säulenform) und der Niederschlag wird grobkörniger und schwerer. Bei Fällung mit heissem Wasser dagegen wird dieser Uebergang schnell herbeigeführt, und man erhält ein feinkörnigeres und weit lockereres Präparat.

Fig. 86.
Wismutsubnitrat aus kalter Flüssigkeit gefällt.
120-fache Vergr.

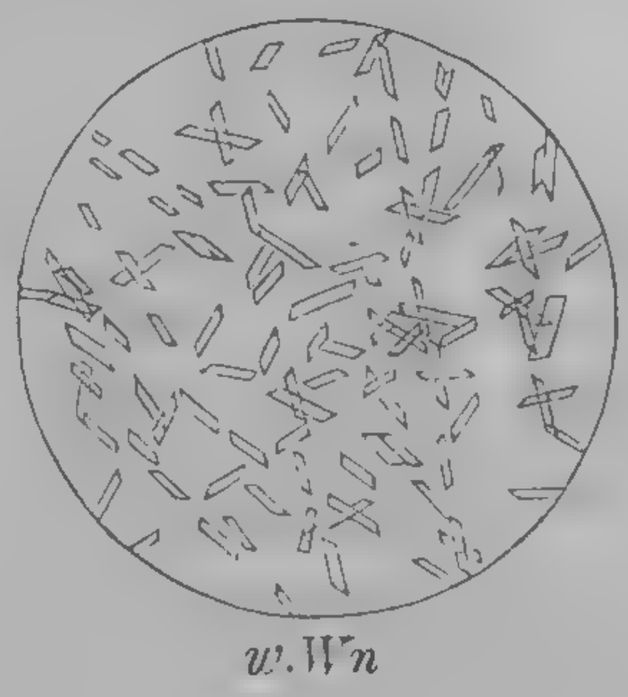


Fig. 87.
offic. Präparat.
Wismutsubnitrat aus 80—90° C. heisser Flüssigkeit gefällt.
120-fache Vergr.

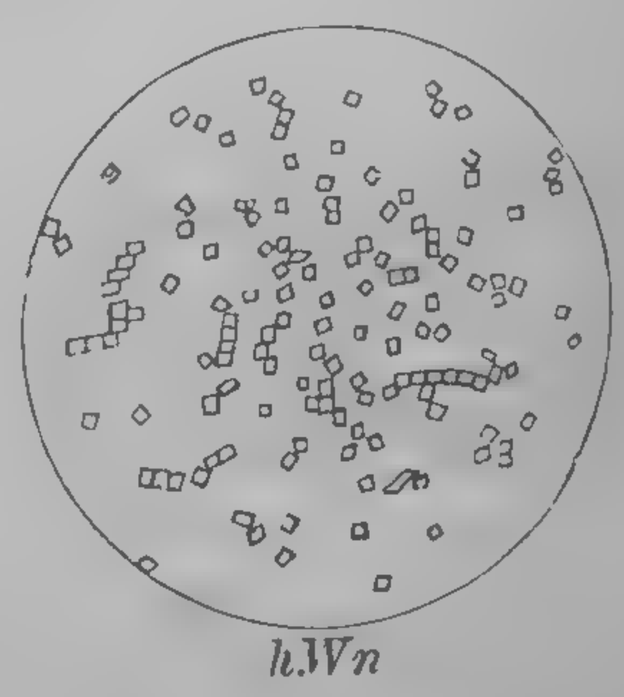


Fig. 88.
Wismutsubnitrat aus kochendheisser Flüssigkeit gefällt.
120-fache Vergr.

1 Th. der mit verdünnter Salpetersäure abgewaschenen Krystalle wird in einem aussen und innen sehr reinen porzellanenen Mixturmörser mit 4 Th. Wasser zerrieben und, zu einer gleichmässigen flüssigen Masse angerührt, alsbald in einen Topf aus Steingut[1]), welcher 21 Th. kochend heisses Wasser enthält, in der Art geschüttet, dass man erst das Pistill und zum Schluss den Mörser in dieses Wasser untertaucht und abgespült. Mit einem reinen hölzernen Stabe oder einem Glasstabe rührt man einige Zeit fleissig um und lässt bis zum halben Erkalten stehen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die noch wenig warme klare Flüssigkeit ab (das Abgegossene hebt man aber auf) und bringt den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder bei grösserer Menge auf ein farbloses, mit Wasser angefeuchtetes Seihtuch von Leinwand, wäscht nach dem Abtropfen der Flüssigkeit mit einem dem Niederschlag etwa gleichen Volumen Wasser nach, drückt den Krystallpulverbrei aus und trocknet ihn auf flachen Tellern ohne Papierunterlage an einem dunklen und vor Ammoniak und Schwefel-

---

[1]) Für nicht zu grosse Menge kann man als Fällungsgefäss auch eine Porzellanschale benutzen. Wenn man die Fällung genau beobachtet, so sieht man, dass beim Eintragen des Wismutnitratbreies zunächst Auflösung und alsdann krystallinische Abscheidung des Subnitrates erfolgt.

wasserstoff geschützten Orte, dessen Temperatur nicht 30° C. überschreiten darf. Das Wasser, durch welches die Fällung erfolgt, muss fast kochend heiss sein. Der Niederschlag ist dann dicht, d. h. spez. schwer und setzt sich in kurzer Zeit und vollständig ab. Nach diesem ersten Absetzen erfolgt während des Erkaltens auf 25° C. immer noch eine Abscheidung, wenn auch nur eine geringe. Man kann also nicht sofort nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit abgiessen, wie die Vorschrift es fordert.

Das Auswaschen des Niederschlages soll, wie schon bemerkt ist, nur mit wenig Wasser geschehen, weil viel Wasser Zersetzung des Niederschlages und die Bildung einer noch basischeren Verbindung veranlasst. Damit das Präparat nicht Krystallwasser verliere, darf es höchstens bei lauer, 30° nicht überschreitender Wärme getrocknet werden. 10 Th. Wismutmetall geben, nach Vorschrift des Arzneibuches behandelt, circa 10 Th. Wismutsubnitrat aus.

Bedingung zur Erlangung eines vorschriftsmässigen Präparates ist strenge Befolgung der Vorschrift des Arzneibuches mit der soeben angegebenen Modification bezüglich der Zeit des Absetzenlassens. Die Selbstdarstellung im pharmazeutischen Laboratorium ist übrigens ohne materiellen Vortheil.

Verwerthung der Abfälle. Die letzte Mutterlauge von der Krystallisation, das saure Wasser, mit welchem man die Krystalle abwusch, die von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeiten, versetzt man mit Natriumcarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn noch feucht mit dünner Aetzkali- oder Aetznatronlauge im Ueberschuss, digerirt eine Stunde, wäscht ihn dann gut aus und trocknet ihn. Er besteht aus arsen- und bleifreiem Wismutoxyd. Enthielte er Kupfer- oder Silberoxyd, so muss man ihn noch mit Aetzammon behandeln. Dann lässt er sich zur Darstellung von Wismutsalzen verwenden.

Eigenschaften. Das offizinelle, basische Wismutnitrat ist ein weisses, geruch- und fast geschmackloses, aus farblosen, mikroskopisch-kleinen, säulenförmigen Krystallen bestehendes Pulver von saurer Reaktion. Bis zu 120° erhitzt, verliert es seinen Wassergehalt (3 bis 5 Proc.), weiter erhitzt verliert es, ohne zu schmelzen, seinen Säuregehalt und wird zu gelbem Wismutoxyd. Die Bestandtheile sind Wismut, Salpetersäure und Wasser. Das Verhältniss dieser Stoffe in dem Präparate ist nicht immer ein und dasselbe. Der Wismutoxydgehalt variirt zwischen 79—82 Proc.

Aufbewahrung. Es ist das Wismutsubnitrat, weil es eine saure Substanz ist, vor dem Zutritte ammoniakalischer Luft zu schützen. Ein grau werdendes Präparat ist mit Silbernitrat oder Silberoxyd verunreinigt.

Bisweilen nimmt das Präparat im Verlaufe der Aufbewahrung einen deutlichen Geruch von salpetriger Säure an, welchen „kundige Patienten“ als Jodgeruch bezeichnen. Man muss alsdann das basische Wismutnitrat, in dünner Schicht ausgebreitet, bei lauer Wärme austrocknen.

Prüfung. Als Identitätsreaktionen sind aufzufassen a) die saure Reaktion, b) der 3—5 Proc. betragende Wasserverlust beim Erhitzen bis auf 120°, c) beim stärkeren Erhitzen das Auftreten gelbrother Untersalpetersäuredämpfe und d) ein 79—82 Proc. betragender Rückstand von gelbem Wismutoxyd. Hierzu wären 2 gr des Präparates zu verwenden und müsste sub b) 1,9—1,94 Rückstand und sub d) 1,58—1,64 Wismutoxyd verbleiben[1]).

Die Prüfung auf Reinheit des Präparates umfasst folgende vorgeschriebenen Reaktionen:

1. die Prüfung auf Gegenwart von Erden und fremden Metallen. 0,5 gr des Wismutsubnitrats soll man mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (bei 15—16° C.) zusammenschütteln. In 10—15 Minuten muss Lösung erfolgt sein. Ist dieselbe nicht völlig klar, so liegt eine Verunreinigung mit Blei vor. Dass beim Aufgiessen der verdünnten Schwefelsäure auf das Präparat keine Kohlensäureentwickelung stattfinden darf, ist zu beachten, denn sonst

[1]) Die Fabrikanten erhöhen den Wismutoxydgehalt des basischen Wismutnitrates durch Zumischen von Wismuthydroxyd.

liegen Carbonate (des Wismuts, Magnesium$_5$, Calcium$_5$ etc.) vor und wäre das Präparat vielleicht nach einer Vorschrift bereitet, nach welcher zur Abscheidung des Wismutsubnitrats Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat zugesetzt wird.

Die Lösung des Wismutsubnitrats in der verd. Schwefelsäure muss ohne jede Wärmeanwendung und nur unter Schütteln erfolgen. Beim Erhitzen bis zum Aufkochen scheidet sich fast die ganze Menge Wismut als Subsulfat aus.

a) Einen Theil dieser schwefelsauren Lösung versetzt man nun mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Es entsteht eine milchige Trübung, und die Flüssigkeit muss ein farbloses Filtrat liefern. Ein bläulicher Farbenton deutet auf Kupfer.

b) Ein anderer Theil der schwefelsauren Lösung wird mit Wasser verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas gänzlich ausgefällt und filtrirt. Das Filtrat darf beim Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (Erden, Alkalien).

2. Prüfung auf Arsen. 1 gr basisches Wismutnitrat wird im Porzellantiegel durch Glühen in Wismutoxyd übergeführt. Löst man den erkalteten und zerriebenen Rückstand in 3 ccm Zinnchlorürlösung, so darf im Laufe einer Stunde eine bräunliche Färbung, durch ausgeschiedenes metall. Arsen verursacht, nicht eintreten.

3. Prüfung auf Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. 0,5 gr basisches Wismutnitrat werden in 5 ccm Salpetersäure gelöst; die Lösung muss klar sein und auf Zusatz von 0,5 ccm Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt (Chlor in der Form des Wismutoxychlorids), sowie durch 0,5 ccm einer mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Baryumnitratlösung nicht verändert werden. (Weisse Trübung = Schwefelsäure.) Die Verdünnung der Baryumnitratlösung ist nothwendig, weil sich sonst Baryumnitrat ausscheiden kann, welches in conc. Salpetersäure schwer löslich ist. — Mit Natronlauge im Ueberschusse erwärmt, darf 1 gr des Präparates Ammoniak nicht entwickeln, d. h. feuchtes rothes Lackmuspapier nicht bläuen. Die Gegenwart von Ammoniak würde zeigen, dass das Präparat unter Zuhülfenahme von Ammoniak oder Ammoncarbonat dargestellt wurde, oder Ammoniak aus der Luft angezogen hat.

Wirkung und Anwendung. Die löslichen Wismutverbindungen wirken innerlich toxisch; dem so gut wie unlöslichen Wismutsubnitrat kommen toxische Eigenschaften kaum zu. Es wirkt äusserlich und innerlich adstringirend und wegen seiner Verwandtschaft zu Schwefel und vielen Verbindungen des letzteren desinficirend und desodorirend.

Man wendet es an: Aeusserlich als Streupulver bei der Wundbehandlung, zu Einblasungen in den Kehlkopf, zum Desodoriren jauchiger Wunden, bes. in Körperhöhlen (beruht auf Bildung von Bi_2S_3); innerlich bei Dyspepsie, Magengeschwüren, Krebs, Brechdurchfällen, Darmgeschwüren.

Die Ausscheidung erfolgt bis auf Spuren durch die Faeces als Wismutsulfid; die Faeces sind daher schwarz gefärbt.

Die Quesneville'sche *Crème de bismuth*, welche als eine französische Spezialität Ruf hat, ist das frisch aus kalter Flüssigkeit gefällte, wenig ausgewaschene, noch feuchte Wismutsubnitrat. Es wird besonders gegen Diarrhöe, zu 5 bis 10 gr in 100 gr Zuckersirup vertheilt, alle 2 Stunden ein Kaffeelöffel gegeben. Die Vorschrift zu dem in England vielgebrauchten *Liquor Citratis bismuthico-ammoniaci* findet man im Handb. d. pharmz. Praxis I, S. 607. Auf S. 613 desselben Werkes ist auch die Zusammensetzung der in England und Nord-Amerika vielgebrauchten Paterson'schen Pastillen und Pulver angegeben.

Wismutsubnitrat ist endlich auch wesentlicher Bestandtheil einiger Cosmetica, z. B. mit Schwefel combinirt, einiger Haarfärbemittel. Die Anwendung von Wismutsalzen zu Haarfärbemitteln ist gestattet.

Bolus alba.

Weisser Thon; Thon; Weisser Bolus; Argilla; Bol blanc; White bole.

Weissliche, zerreibliche, abfärbende, durchfeuchtet etwas zähe, im Wasser zerfallende, aber nicht lösliche, erdige Masse, welche hauptsächlich aus wasserhaltigem Aluminiumsilicat besteht.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure darf ein Aufbrausen nicht stattfinden, und beim Abschlämmen ein sandiger Rückstand nicht bleiben.

Allgemeines. Unter dem Namen Bolus (Bol, lemnische Erde, Sphragid) wurden früher Thone verstanden, welche man als Malerfarben und zu medizinischen Zwecken benutzte.

In der Mineralogie bezeichnet man als Bolus die mehr oder weniger fettig anzufühlenden, schwach fettglänzenden, auf dem Strich glänzenden, in muschelige, scharfkantige Stücke brechenden Thone, welche, in's Wasser geworfen, unter Zerknistern in eckige Stücke und endlich in eine feinerdige, plastische Masse zerfallen.

Das Arzneibuch sagt, der Bolus solle im Wesentlichen aus kieselsaurer Thonerde bestehen und beim Uebergiessen mit Salzsäure nicht aufbrausen. Daraus ergiebt sich, dass das vom Arzneibuch geforderte Präparat eigentlich Kaolin, d. h. Porzellanerde ist.

Der Name „Bolus“ stammt von dem altgriechischen $\beta\tilde{\omega}\lambda o\varsigma$, $\dot{\eta}$ = Erdscholle, Klump.

Gewinnung. Den zum pharmazeutischen Gebrauche zu verwendenden Bolus gewinnt man, indem man möglichst reine Porzellanerde (Kaolin) einem Schlämmprocess unterwirft, um die beigemengten erdigen Bestandtheile zu entfernen. Enthält das Rohprodukt ausser Sand auch noch kohlensaure Erden (Calciumcarbonat), so wird es vor dem Schlämmen von diesen durch Behandeln mit etwa 5procentiger Salzsäure befreit.

Den geschlämmten Bolus sammelt man auf einem Colatorium, presst schwach aus und trocknet bei 50—60° C.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist der Bolus im Wesentlichen Aluminiumsilicat von der Zusammensetzung $Al_4 Si_3 O_{12} + 4 H_2 O$; er ist ein neutraler, d. h. weder saurer noch basischer Körper, ferner eine sehr beständige Verbindung, welche nur durch sehr energische Reaktionen zerlegt werden kann.

Prüfung. Der weisse Thon darf beim Uebergiessen mit Salzsäure nicht aufbrausen oder vielmehr Kohlensäure entwickeln, d. h. er muss frei von Carbonaten (Calciumcarbonat) sein. Beim Abschlämmen darf er Sand nicht hinterlassen. Das Abschlämmen wird in der Weise ausgeführt, dass man etwa 5 gr Bolus mit 300 ccm Wasser anreibt, diese Mischung in ein Becherglas bringt, gut umrührt und nach etwa $^1/_2$ bis 1 Minute der Ruhe bis auf einen geringen Bodensatz abgiesst. Den Rückstand prüft man nun durch Betasten mit einem glattgeschmolzenen Glasstabe. Bei Gegenwart von Sand hört und fühlt man ein deutliches Knirschen der Sandkörner.

Anwendung. Bolus dient äusserlich als austrocknendes Mittel bei nässenden Wunden, Entzündungen u. s. w. Innerlich wird er wohl nur als Constituens für Pillen mit leicht veränderlichen Substanzen, z. B. Silbernitrat, Kaliumpermanganat angewendet.

Kitte zum Dichtmachen von Destillir- oder Gasentwickelungsapparaten mischt man entweder nur aus Wasser und weissem Thon, oder aus Wasser und einem Gemisch von 1 Th. Getreidemehl und 3 Th. gepulv. weissen Thon.

Borax.

Natriumborat; Borax; Natriumbiborat; Natrium biboricum s. biboracicum; Boras sodicus; Bauracon; Borate de soude; Biborate de soude; Sel de Perse; Borax; Biborate of soda.

Harte, weisse Krystalle oder krystallinische Stücke, welche sich in 17 Th. kaltem, 0,5 Th. siedendem Wasser und reichlich in Glycerin lösen, in Weingeist aber unlöslich sind.

Die alkalisch reagirende, wässerige Lösung färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumapapier braun, welche Färbung besonders beim Trocknen hervortritt und nach Besprengen mit wenig Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz übergeht.

Die wässerige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden und, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche kein Aufbrausen veranlassen darf, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisirend getrübt werden. — 50 ccm der gleichen wässerigen Lösung dürfen[1]) durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

Geschichtliches. Der Name „Borax“ kommt zum ersten Male bei Geber vor, doch ist es zweifelhaft, ob derselbe das nämliche Salz meinte, welches wir heute so nennen. Wenigstens nennt Libavius 1595 noch jedes zum Löthen benutzte Salz = „Borax“. Die zum Löthen des Goldes benutzte „Chrysokolla (von *χρυσός* = Gold und *κόλλα* = Leim) der Alten soll nach Ure nicht Borax, sondern ein aus Kupferoxyd und Harn bereitetes Salz gewesen sein. Nach Europa wurde der Borax von Venetianern nachweislich zu Anfang des 15. Jahrhunderts gebracht, aber erst 1772 wurde es bekannt, dass dieser Borax in Tibet natürlich gefunden wurde.

Vorkommen. Natürlicher Borax (*Borax nativus*) kommt in dem südlichen Asien vor, wo er theils aus der Erde wittert, theils aus dem Wasser einiger Seen (Tinkalseen in Tibet) an die Ufer in Krystallen sich ansetzt. Er führt dort den Namen Tinkal oder Pounxa. Den aus Asien stammenden Borax unterscheidet man nach seinem Aussehen als Ostindischen, Tibetanischen und Chinesischen Borax. Ferner wird Borax auch in Amerika, z. B. in den Minen von Riquintipa und in der Nähe von Eskapa gegraben. Der sog. Boraxsee (Clear-Lake) in Californien soll 7 bis 8 gr Borax im Liter enthalten, so dass sich in der trockenen Jahreszeit krystallisirter Borax ausscheidet, welcher gefischt wird. — Gegenwärtig wird der meiste in Europa dargestellte Borax aus toskanischer Borsäure und durch Verarbeitung des in Südperu sowie in Nevada in mächtigen Lagern vorkommenden Borocalcits $Na_2B_4O_7 + 2[CaB_4O_7] + 18H_2O$ gewonnen.

Boraxraffinerien. Die Reinigung (das Raffiniren) des Borax erfolgt in besonderen „Boraxraffinerien“ genannten Etablissements, welche besonders in Frankreich, Holland und Belgien angelegt sind.

Gelangt natürlicher Borax zur Verarbeitung, so löst man ihn in Wasser, scheidet die Unreinigkeiten durch Zusatz von Kalkmilch und Chlorcalcium ab und bringt die so gereinigte Lösung zur Krystallisation. Oder man zerstört die (organischen) Verunreinigungen durch Glühen und entzieht dem Glührückstande den Borax durch Auslaugen.

---

[1]) Man ergänze hier: „nach dem Ansäuern mit Salzsäure“.

Gegenwärtig aber gewinnt man, wie schon bemerkt, den meisten Borax aus toskanischer Borsäure, aus Kalkboraten und Natronkalkboraten.

a) Borax aus Borsäure. Man löst in hölzernen, mit Holz ausgekleideten Gefässen mit Hülfe von Wasserdampf krystallisirte Soda in Wasser und sättigt diese Lösung mit roher toskanischer Borsäure (Sassolin); s. S. 52 und 53.

Die geklärte Lösung wird in mit Blei ausgefütterten Krystallisirbehältern zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden einer zweiten Krystallisation unterworfen. Um recht grosse Krystalle zu erhalten, fügt man bei dieser zweiten Krystallisation etwa 5 Proc. kryst. Soda hinzu und lässt die Krystallisation bei sehr langsamer Abkühlung ($^1/_2$ bis 1 Monat) vor sich gehen, zu welchem Zwecke die Krystallisirgefässe mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind.

Nach Abkühlen auf 27° wird die Mutterlauge abgelassen; die Krystalle werden mit Schwämmen abgewaschen und sehr langsam völlig erkalten gelassen, damit sie nicht Sprünge bekommen.

b) Borax aus Calciumborat, Natrium-Calciumborat etc. (s. S. 53). Man scheidet entweder durch Salzsäure die freie Borsäure ab und verwandelt diese durch Neutralisation mit Natriumcarbonat in Borax, oder man gewinnt den letzteren direkt durch Zusatz von Natriumcarbonat zu den Lösungen (wobei der Kalk als Calciumcarbonat abgeschieden wird).

Handelssorten. Im Handel unterscheidet man 1. prismatischen Borax $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ mit 47 Proc. Krystallwasser. Dieser Borax ist als *Borax raffinatus* in den Preislisten der Drogisten aufgeführt und der offizinelle. 2. Der oktaëdrische Borax entspricht der Formel $B_4O_7Na_2 + 5H_2O$ und enthält nur 30 Proc. Krystallwasser.

Eigenschaften. Der offizinelle oder prismatische Borax bildet krystallinische, schwach weiss bestäubte Salzstücke oder ziemlich grosse Prismen oder schiefe rhombische Säulen. Er ist farblos, durchscheinend, glänzend, ziemlich hart, auf dem Bruche flachmuschelig und glänzend. Er ist in 15—17 Th. kaltem, in $^1/_2$ Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Der Geschmack ist zunächst mildsüsslich, kühlend, nachher laugenhaft. Borax reagirt alkalisch und bräunt daher Curcumapapier. Die mit Salzsäure versetzte Lösung giebt Curcumafarbstoff gegenüber die nämliche Reaktion wie freie Borsäure, d. h.: bringt man etwas von der mit Salzsäure angesäuerten Boraxlösung auf Curcumapapier, so färben sich die befeuchteten Stellen — besonders beim Trocknen — braun, welche Färbung durch Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz übergeht. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser, dann bläht er sich zu einer schneeweissen, schwammigen Masse (*Borax calcinatus s. ustus*) auf, welche nach Verlust des sämmtlichen Krystallwassers bei Rothglühhitze zu einer farblosen zähe-flüssigen Masse schmilzt und erkaltet ein wasserhelles, sprödes Glas, Boraxglas, darstellt. Der geschmolzene Borax löst Metalloxyde auf und schützt wie ein Firniss Metalle vor Oxydation, daher wird er besonders zum Löthen der Metalle benutzt. Der Borax hat die besondere Eigenschaft, Schleime, wie z. B. diejenigen des Arab. Gummi, Salep etc., zu verdicken und starr zu machen. Ein Zuckerzusatz hebt diese Eigenschaft auf.

Krystallisirt Borax aus einer concentrirten Lösung bei 56—80° C., so nimmt er eine oktaëdrische Krystallform an. Er enthält alsdann weniger Krystallwasser und hat ein spez. Gewicht von 1,81. Die Krystalle sind härter und hängen fester aneinander, so dass sie eine klingende Masse bilden. In trockner Luft bleibt dieser Borax unverändert, in feuchter zieht er aber Wasser an und wird trübe.

Borax setzt aus Alkaloidsalzlösungen die Alkaloide in Freiheit, fällt z. B. Morphin und Chinin aus den Salzlösungen und Chinaalkaloide aus dem Chinaextrakt (Glycerin hindert die Fällung). — Borax löst sich in Glycerin auf (100 Th. wasserfreier Borax und 150 Th. Glycerin geben le Bon's Natriumglycerinborat), eine solche Auflösung reagirt sauer. — Borax und Natriumbicarbonat wirken nicht auf einander ein; durch Vermittelung gewisser hochatomiger

Alkohole aber (Glycerin, Glucose) wird die Einwirkung vermittelt. (C. Jehn). — Durch Glycerin sowohl wie durch Honig wird den Lösungen von Borax saure Reaktion ertheilt.

Der wasserfreie Borax ist das Natriumsalz der Tetra- oder Pyroborsäure $B_4O_7H_2$; seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $B_4O_7Na_2$. Der prismatische Borax ist $= B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ (Mol.-Gew. 382), der oktaëdrische Borax $= B_4O_7Na_2 + 5H_2O$ (Mol.-Gew. 292). Borax an sich färbt wegen seines Natriumgehaltes die farblose Flamme gelb; nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure (Salzsäure zerlegt in der Glühhitze wegen ihrer leichten Flüchtigkeit den Borax nicht) lässt sich die für Borsäure charakteristische grüne Flammenfärbung wahrnehmen.

100 Th. Wasser lösen bei 0° 2,8 Th. Borax, bei 10° 4,6 Th., bei 15° 6,6 Th., bei 20° 7,9 Th., bei 30° 12 Th., bei 40° 18 Th., bei 50° 27,5, bei 100° 201,4 Th. Borax.

Aufbewahrung. Borax in Krystallen lässt sich ohne merkliche Veränderung in gut geschlossenen Holzgefässen aufbewahren.

Das Pulver ist vor dem Einfüllen in die Gefässe etwas nachzutrocknen, andernfalls backt es leicht zusammen.

Prüfung. Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: die Löslichkeit in Wasser und in Glycerin, die Unlöslichkeit in Weingeist, ferner das schon beschriebene Verhalten gegen Curcumafarbstoff. Von Verunreinigungen wird geprüft auf Metalle, Calcium, Schwefelsäure, Chlor, Eisen, und zwar durchweg in der 2proc. Lösung: Die wässerige Lösung (1 = 50) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Metalle, namentlich Blei), noch durch Ammoniumoxalat (weisse Trübung = Calciumoxalat, von verunreinigendem Calciumborat herrührend) verändert. Bei dem Ansäuern mit Salpetersäure darf kein Aufbrausen von Kohlensäure stattfinden, widrigenfalls Natriumcarbonat zugegen ist. Die so erhaltene Lösung werde weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitratlösung mehr als opalisirend getrübt. Die Zulassung kleiner Spuren von Natriumchlorid und Natriumsulfat entspricht den praktischen Erfahrungen, nach welchen es fast unmöglich ist, einen völlig chlor- und sulfatfreien Borax zu erlangen. 50 ccm der wässerigen Lösung (1 = 50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Diese Prüfung soll eine Verunreinigung durch Eisen nachweisen. Indessen geben unter den vorgeschriebenen Bedingungen auch stark eisenhaltige Präparate keine Blaufärbung. Es ist unbedingt nöthig, die Prüfung in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung anzustellen. Nur eine sofort eintretende Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Eisen zu deuten sein.

Anwendung. Der Borax wirkt als Adstringens, Antisepticum, Antizymoticum, Digestivum, Diureticum, Lithontripticum, Detersivum oder Reinigungsmittel. Innerlich wendet man ihn oft als Wehen und Menstruation beförderndes, säuretilgendes Mittel zu 0,5—1,5 gr, äusserlich bei Mundschwämmen, Mundfäule, Diphtheritis, Mandelentzündung, Pityriasis, Frostbeulen etc. an. Weil der Borax die Eigenschaft besitzt, in der Hitze Metalloxyde aufzulösen, gebraucht man ihn in der Technik zum Löthen, als Flussmittel bei Schmelzoperationen, zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen, in der Chemie zu Löthrohrversuchen. Auch benutzt man ihn als ein Convirungsmittel organischer Flüssigkeiten, welche leicht sauer werden und in Verbindung mit Glycerin als Antisepticum.

Vom Organismus wird Borax unverändert durch den Urin ausgeschieden.

Zum Löthen ist der prismatische Borax der geeignetere, da dieser nicht (wie der oktaëdrische) in kleine Stücke zerspringt.

Bromum.

Brom; Brome; Bromine.

Dunkelrothbraune, flüchtige Flüssigkeit von 2,9 bis 3 spez. Gewichte, bei gewöhnlicher Wärme gelbrothe Dämpfe bildend. Sie löst sich in 30 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tiefrothgelber Farbe.

Brom löse sich in Natronlauge zu einer dauernd klar bleibenden Flüssigkeit auf. Eine Lösung in Wasser (1 = 30), mit überschüssigem gepulvertem Eisen geschüttelt, gebe eine Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Eisenchlorid- und Stärkelösung nicht gebläut werde.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in den bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser hinterbleibenden Mutterlaugen aufgefunden und als verschieden von den damals schon bekannten Elementen Chlor und Jod erkannt. Er nannte es Muride (von muria, Salzlake); später erhielt es den Namen Brom von *βρῶμος* Gestank. Um die Kenntniss des Broms hat sich besonders auch Loewig verdient gemacht.

Vorkommen. Brom kommt in der Natur niemals im freien Zustande, sondern stets an Basen (Kalium, Natrium, Magnesium) und zwar in der Regel in Gemeinschaft mit Chlor oder Jod vor. Als Brommagnesium oder -natrium ist es im Meerwasser (1 l = 0,061 gr Br), ferner im Wasser des todten Meeres (1 l = 4 gr Br), in geringeren Mengen ist es in vielen natürlichen Quellen (z. B. Kreuznach), in ausbeutungsfähigen Mengen in den Stassfurter Salzen und im Chilisalpeter vorhanden. Die Gesammtproduktion an Brom beträgt jährlich etwa 400000 kg, an welchen Stassfurt mit etwa 260000 kg betheiligt ist. Das Stassfurter Brom ist nahezu chemisch rein, insbesondere ist es nicht jodhaltig.

Gewinnung. Bei der Verarbeitung der Stassfurter Salze auf Kalisalze reichern sich die sehr leicht löslichen Bromide in den Mutterlaugen an. Aus den letzteren wird bei einem Gehalte von etwa 0,2 bis 0,3 Proc. Magnesiumbromid und 30 bis 34 Proc. Magnesiumchlorid das Brom gewonnen.

Zu diesem Zwecke werden die Laugen in grossen Destillationsgefässen aus Granit oder Sandstein der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure unterworfen. Nach den Gleichungen

$$Mg\,Cl_2 + Mn\,O_2 + 2H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Mg\,SO_4 + Mn\,SO_4 + Cl_2$$
$$Mg\,Br_2 + Mn\,O_2 + 2H_2\,SO_4 = 2\,H_2\,O + Mg\,SO_4 + Mn\,SO_4 + Br_2$$

wird ein Gemenge von gasförmigem Chlor und Brom in Freiheit gesetzt. Dasselbe wird durch ein Kühlsystem aus glasirten Thonröhren unter solchen Bedingungen geleitet, dass sich wesentlich das Brom verdichtet, während das mit anwesende Chlor unverdichtet abgeleitet wird.

Um das so erhaltene Rohbrom von dem stets in ihm enthaltenen Chlorbrom zu reinigen, wird es entweder einer Rektifikation unterworfen, bei welcher das zuerst übergehende, flüchtigere Chlorbrom gesondert aufgefangen wird, oder man behandelt das Rohbrom vor der Rektifikation mit Eisenbromür oder Natriumbromid. Die Rektifikation wird in Glasretorten vorgenommen. In den Retorten hinterbleibt ein schmieriger Rückstand, welcher von der Einwirkung des Broms auf die organischen Bestandtheile der Laugen, sowie der Stöpsel, Gummiverbindungen etc. herrührt. Man nimmt an, dass in dieser Schmiere Bromoform $CH\,Br_3$ und Bromkohlenstoff $C\,Br_4$ enthalten sind.

Ganz chlorfrei kann man das Brom nur durch Rektifikation über Natriumbromid erhalten: $Cl + Na\,Br = Na\,Cl + Br$.

In Stassfurt sind gegenwärtig auch continuirlich arbeitende Apparate im Gebrauche.

Eigenschaften. Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit von tief rothbrauner, in dünnen Schichten von hyacinthrother Farbe. Es ist sehr flüchtig und verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, braungelbe Dämpfe ausstossend. Bei — 7,3° erstarrt es zu grauen, metallglänzenden Blättern, welche mit Jod Aehnlichkeit haben. Bei ca. + 63° siedet es. Sein spez. Gewicht ist bei 15° = 2,98. Der Bromdampf ist schwer und hat ein spez. Gewicht von 5,4. Der Geruch des Broms ist chlorähnlich, erstickend und unangenehm. Der eingeathmete Dampf ist den Athmungswerkzeugen fast ebenso gefährlich und nachtheilig wie Chlordampf. Vergl. unter *Aqua chlorata* S. 321. Der Geschmack (des in Wasser gelösten Broms) ist chlorähnlich. Bei 0° verbindet sich Brom mit Wasser zu einem Hydrat, Bromhydrat $Br_2 + 10H_2O$, welches bei + 15° schmilzt und in seine Bestandtheile zerfällt. Wasser löst circa 3 Proc. Brom, färbt sich damit orangegelb; eine solche Lösung verhält sich gegen organische Farbstoffe wie Chlorwasser. Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen Brom in reichlicher Menge. Die drei letzteren Flüssigkeiten, mit einer wässerigen, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt, entziehen letzterer das Brom. Stärkelösung wird durch Bromwasser orangegelb gefärbt (Chlor ist ohne Einwirkung darauf, Jod färbt blau oder violett). Mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht bildet Brom unter Stickstoffgasentwickelung Ammoniumbromid, s. S. 254. Brom zerstört organische Substanzen ähnlich wie Chlor.

Freies Brom färbt wie freies Chlor die Zinkjodid enthaltende volumetrische Stärkelösung, *Liq. Amyli volumetr.* blau, denn es scheidet aus den Jodiden Jod ab, z. B. KJ + Br = KBr + J.

In Silberlösungen erzeugen Brom und Bromide in Wasser und Säuren unlösliches, in Aetzammon lösliches, gelblichweisses Silberbromid, und in Mercurolösungen gelbweisses Mercurobromid, welches sich dem Calomel ähnlich verhält.

Seiner chemischen Wirkung nach ist das Brom ein fast ebenso energisches Oxydationsmittel wie das Chlor, doch hat es vor diesem den Vorzug, sich leichter handhaben zu lassen. Daher ist das Chlor bei analytischen Arbeiten bereits vielfach durch Brom ersetzt worden, z. B. zum Oxydiren von Schwefelmetallen, Ferrosalzen u. s. w.

Aufbewahrung. Die früher übliche Aufbewahrung unter Wasser bietet keine absolute Gewähr, da das Wasser die Verdampfung nicht verhindert. Am zweckmässigsten ist es, als Aufbewahrungsgefäss ein solches mit gut eingeschliffenem Glasstopfen und aufgeschliffener Ueberfangglocke zu benutzen. Den Schliff der letzteren kann man mit etwas Paraffinsalbe dichten. Wegen der hohen Dampfspannung stelle man das Bromgefäss an den kühlsten Ort des Kellers unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimitteln.

Brom in der Officin vorräthig zu halten empfiehlt sich nicht, da dasselbe — ausgenommen die rothe rauchende Salpetersäure — der ärgste Feind der rothen Emailleschrift ist.

Trotz aller Vorsicht kann es einmal vorkommen, dass der ganze Bromvorrath im Keller durch freiwilliges Verdunsten spurlos verschwunden ist.

In solchen Fällen beachte man folgende Winke: Man kann kleine Mengen Brom ohne Schwierigkeiten darstellen durch Destillation eines Gemisches von 1 Th. Kaliumbromid und 1 Th. Kaliumdichromat mit 5 Th. conc. Schwefelsäure.

In Mixturen lässt sich freies Brom durch Zersetzung von Bromkalium mittels Chlorwasser gewinnen. Für 1 gr Brom nehme man 1,5 gr Kaliumbromid; zur Zersetzung von 1,5 gr Kaliumbromid bedarf man 115 gr Chlorwasser. Man würde also z. B. eine Verordnung von Brom. 1,0, Aq. destillata 150, in der Weise auszuführen haben, dass man 1,5 gr Kaliumbromid in 35 gr Wasser löst und 115 gr Chlorwasser hinzufügt. Selbstverständlich gilt diese Vorschrift nur für Nothfälle.

Brom oder Bromwasser müssen in Flaschen mit gut schliessendem Glasstopfen abgegeben werden. Das Umfüllen aus einem Gefässe in das andere

geschehe immer an einem luftigen zugigen Orte und halte man das Gesicht möglichst entfernt.

Prüfung. Zur Identificirung des Broms genügen dessen physikalische Eigenschaften (Färbung, Geruch, spez. Gewicht) vollständig. Von Verunreinigung nimmt das Arzneibuch nur auf organische Bromverbindungen und auf Jod Rücksicht.

1. Brom löse sich in Natronlauge zu einer (farblosen), dauernd klar bleibenden Flüssigkeit auf. Etwa vorhandene organische Bromverbindungen: Bromoform $CH Br_3$ oder Bromkohlenstoff $C Br_4$ würden in Form öliger Tropfen ungelöst bleiben (s. unter Darstellung S. 393). Die alkalische Lösung enthält Natriumhypobromid und Natriumbromat $Na Br O_3$.

2. Eine Lösung in Wasser (1 = 30), mit überschüssigem, gepulvertem Eisen geschüttelt, gebe eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren durch Zusatz von Eisenchloridlösung und Stärkelösung nicht gebläut werde.

Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Jod. Wird Brom (oder Jod) bei Gegenwart von Wasser mit überschüssigem Eisen zusammengebracht, so bildet sich Ferrobromür $Fe Br_2$ (bez. Ferrojodür $Fe J_2$). Das Ferrobromür wird durch Eisenchlorid nicht verändert, während etwa gegenwärtiges Ferrojodür unter Abscheidung von Jod zerlegt wird: $Fe J_2 + 2 Fe Cl_3 = 3 Fe Cl_2 + J_2$:

Um die Anwesenheit von Chlor (Chlorbrom) im Brom nachzuweisen, führt man dasselbe in Kaliumbromid über und unterwirft dieses der Destillation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die übergehenden Dämpfe, in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, dürfen die letztere nicht gelb färben. (S. Pharm. German. ed I. unter Kalium bromatum.)

Wirkung und Anwendung. Brom ist ein starkes Antisepticum und Desinficiens. In Substanz erzeugt es auf Haut (unter Gelbfärbung) und Schleimhäuten starke Aetzung, in den Magen gebracht, erzeugt es Magenentzündung, eingeathmet reizt es die Luftwege sehr stark (Gegenmittel = Alkohol).

Man benutzt es als Desinficiens besonders für abgeschlossene Räume (Brom und Carbolsäure heben sich bezüglich ihrer Wirkung gegenseitig fast auf durch Bildung von Tribromphenol), als Antisepticum in starker Verdünnung 0,5 bis 1,0 : 50 bis 100 Wasser in der Wundbehandlung, zu Pinselungen bei Diphtherie, zu Inhalationen. Die Auflösung von Brom in Wasser wird zweckmässig durch Zusatz von Bromkalium unterstützt. Bei der Darreichung sind Metalllöffel zu vermeiden; die Abgabe von Lösungen hat in geschwärzten Flaschen zu erfolgen.

Bromum solidificatum, Brom-Kieselguhrcylinder (nach Dr. Frank) sind mit Brom getränkte Cylinder aus Kieselguhr. Zur Desinfektion von Wohnräumen wegen der leichten Dosirung zu empfehlen. Brom ist für diese Zwecke stets an hoch gelegenen Orten aufzustellen wegen der spez. Schwere der Bromdämpfe.

Aqua bromata, Bromwasser, zum medizinischen Gebrauche ist eine Lösung von 1 Th. Brom in 200 Th. Wasser.

Bromwasser zu analytischen Zwecken ist eine Lösung von 1 Th. Brom in 30 bis 50 Th. Wasser.

Technische Verwendung findet Brom besonders in der Photographie und bei der Theerfarbenfabrikation (z. B. Eosin).

Bulbus Scillae.

Meerzwiebel; Radix Scillae; Radix Squillae; Bulbe de Squille; Oignon de mer; Squames de Scille; Squill.

Aus den mittleren Schalen der Zwiebel von *Urginea maritima* (Scilla maritima) geschnittene Streifen von durchschnittlich 3 mm Dicke. Sie sind gelblichweiss, durchscheinend, von starken Gefässbündeln durchzogen und schmecken widerlich bitter.

Geschichtliches. Ob die Heilpflanze *Κρόμμυον* der alten Aegypter die Meerzwiebel gewesen ist, ist unsicher; dagegen fand sie bei den Griechen und Römern (nach Hippokrates, Nicolaus Damascenus, Plinius, Dioscorides) medizinische Verwendung, auch als *Acetum Scillae* und *Oxymel Scillae*. Ebenso verwendeten sie die Araber, von denen sie in den Arzneischatz der Schule von Salerno überging, wo man die rothe Abart bevorzugte.

Abstammung. Die Meerzwiebel[1]) *Urginea Scilla Steinheil* (Urginea maritima Baker, Scilla maritima L.) Familie der Liliaceae-Lilioideae, entwickelt aus der mächtigen Zwiebel, die zuweilen über $2^1/_2$ kg wiegt und deren oberer Theil über dem Erdboden erscheint, vor den Blättern einen bis 1,5 m hohen, mit einer halb so langen Blüthentraube abschliessenden Schaft. Die weissen Perigonblätter haben einen grünen Kiel, die Blüthen stehen in der Achsel lanzettlicher Deckblätter, die auf dem Rücken einen spornartigen Höcker haben. Die Blätter sind lanzettlich, zugespitzt, fast armlang, fleischig, bläulich grün. (Fig. 89.)

Die Pflanze ist einheimisch durch den grössten Theil des Mittelmeergebietes und steigt auf Sicilien bis zu einer Höhe von 1000 m.

Fig. 89. Urginea Scilla Steinheil (nach Karsten).

Beschreibung. Wie erwähnt, wird die Zwiebel bis zu $2^1/_2$ kg schwer und erreicht bis 30 cm im Durchmesser, ihre Gestalt ist dick-birnförmig. Sie besteht aus zahlreichen Zwiebelschalen, von denen die äusseren trockenhäutig, die inneren fleischig und saftig sind; die letzteren umschliessen zur Zeit der Einsammlung nach dem Verblühen die neue Stengelknospe. Unterhalb der Zwiebelschalen liegt der wenig bewurzelte Kegel der Stengelbasis. Man unterscheidet im Handel eine röthliche Sorte von Calabrien und Sicilien und eine weisse aus Griechenland und Malta. Die Zwiebelschalen bestehen zwischen den beiderseitigen, theilweise mit Spaltöffnungen versehenen Epidermen aus ziemlich grosszelligem Parenchym, welches von schwachen Gefässbündeln durchzogen ist. Die Zellen des Parenchym enthalten meist Schleim, oder bei der rothen Varietät, röthlichen Farbstoff, der dem Anthocyan nahe steht. Eine Anzahl von Parenchymzellen zeichnen sich durch sehr erhebliche Grösse aus, sie enthalten Bündel von Raphiden (nadelförmigen Krystallen) aus Kalkoxalat, die mit einer Schleimhülle umgeben sind. Diese Raphiden erhalten oft eine Länge von 1 mm, sie sind vierseitige Prismen mit einem ausserordentlich spitzigen, vermuthlich dem quadratischen System angehörigen Oktaëder. Neben diesen grossen

---

[1]) Die Zwiebeln sind fleischig verdickte, zur Aufspeicherung von Reservestoffen dienende Niederblätter oder Blatttheile, die, wie in einer Knospe schalig um eine verkürzte, bewurzelte Axe zusammenschliessen. Das Axengebilde, der „Zwiebelkuchen", ist meist flach.

Raphidenzellen finden sich auch solche, besonders gegen die äussere Epidermis hin, die von den übrigen Parenchymzellen an Grösse kaum verschieden sind.

Bei einem mikroskopischen Nachweis der Meerzwiebel in einem Gemenge ist in erster Linie auf das Nebeneinandervorkommen grosser, dicker und dünner, kleiner Raphiden zu achten. Oft finden sich im feinsten Pulver die Raphidenbündel der kleineren Zellen mit ihrem Schleimmantel unverletzt. Demnächst ist der Nachweis des Schleimes der gewöhnlichen Parenchymzellen, der sich mit Kongoroth in wässeriger Lösung orange, mit Hanstein's Anilingemisch violett färbt, von Interesse und, wenn die rothe Varietät der Zwiebel vorliegt, der Nachweis der Farbstoffzellen, deren Inhalt mit neutralem Eisenchlorid meist schwarzgrün und mit Kalilauge erst blau, dann grün, endlich gelb wird. (Vgl. Hartwich, Arch. d. Ph. 1889.) Die Prüfung ist zunächst in concentr. Glycerin vorzunehmen, da im Wasser der Schleim verquillt.

Im Sommer, nachdem die Pflanze verblüht ist, entfernt man von der Zwiebel die äusseren trockenen Schalen, schneidet die übrigen in kurze Streifen die man an der Sonne trocknet. Neuerdings gelangt auch die ganze Zwiebel, zur Herstellung von Gift für Ratten und Mäuse, in den Handel. Man setzt sie in feuchten Sand, wo sie sich eine Zeit lang hält, ohne zu faulen.

Bestandtheile. E. Merck (Pharm. Zeitung 1879) hat aus der Meerzwiebel drei nicht völlig reine Körper isolirt:

1. Scillipikrin, ein gelblich weisses, amorphes, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser, von bitterem Geschmack.

2. Scillitoxin, amorph, zimmtbraun, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser, mit conc. Schwefelsäure roth, dann braun, mit Salpetersäure schwach roth, dann orangegelb bis grün sich färbend.

3. Scillin, hellgelb, krystallinisch, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und kochendem Aether. Mit conc. Schwefelsäure rothbraun, mit Salpetersäure gelb, beim Erhitzen dunkelgrün. (Damit nicht zu verwechseln ist das von Riche und Rémont (1880) dargestellte Scillin, welches vielleicht mit Schmiedeberg's Sinistrin identisch ist.)

E. v. Jarmenstedt (1879) hat aus der Meerzwiebel ein stickstofffreies Glycosid isolirt, das er Scillain nennt. Es bildet einen leichten, lockeren, farblosen bis gelblichen Körper, der mit verdünnter Salzsäure Glycose und ein Harz liefert und sich in conc. Salzsäure mit rother Farbe löst.

O. Schmiedeberg (1879) hat in reichlicher Menge ein dem Achroodextrin sehr ähnliches Kohlenhydrat nachgewiesen, das Sinistrin $C_6H_{10}O_5$. Es ist farblos, amorph, löslich in Wasser, hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung. Spez. Drehungsvermögen $(\alpha)D = -41{,}4^0$. Verdünnte Schwefelsäure wandelt es beim Erwärmen in ein Gemenge von Laevulose und optisch inaktivem Zucker um.

Ferner enthält die Meerzwiebel ein schwach gefärbtes, flüssiges, übelriechendes Oel. Die Menge des Kalkoxalats beträgt 3 Proc. der bei 100° getrockneten Waare. Asche 4 bis 5 Proc.

Aufbewahrung. Die zur pharmazeutischen Verwendung gelangenden getrockneten Streifen der Meerzwiebel sind ausserordentlich hygroskopisch und verderben im feuchten Zustande leicht. Obschon das Arzneibuch die getrockneten Streifen nicht ausdrücklich vorschreibt, hat man die Waare nach dem Einkaufen nochmals gehörig zu trocknen. 6 Th. frische Zwiebelschalen geben 1 Th. trockene. — Um sie zu pulvern, werden die Streifen bei 40 bis 50° besonders gut ausgetrocknet und bei trockner Witterung in ein feines Pulver verwandelt, welches man sofort in trockne Flaschen bringt, die man sorgfältig verschliesst.

Prüfung. Dünnhäutige braune Zwiebelschuppen, die der Waare zuweilen beigemengt sind, ebenso wie durch Feuchtigkeit schimmelig gewordene, sind auszulesen und zu verwerfen. — Das käufliche Pulver soll mit Weizenmehl verfälscht werden und ist daher mikroskopisch zu untersuchen.

Die bei den Gärtnern käuflichen sog. „Meerzwiebeln", deren Blätter das Publikum gern als Hausmittel bei Brandschäden benutzt, stammen von Ornithogalum-Arten, wie O. caudatum, altissimum u. a.

Anwendung. Innerlich gegeben bewirkt die Meerzwiebel Ekel, Erbrechen, vermehrte Schleimabsonderung. Sie wirkt kräftig harntreibend. Als stärkste Einzelgabe wäre 1,0, pro die 4,0 gr anzunehmen. Nach Schroff ist die Wirkung der rothen Varietät eine energischere. Nach Moeller (1878) ist Merck's Scillitoxin ein energisches Herzgift, weniger heftig wirkt Scillipikrin, und Scillin ist fast wirkungslos. Nach Fronmüller (1879) ist Merck's Scillipikrin ein harntreibendes Mittel erster Klasse, das von keinem andern übertroffen wird.

Man verwendet die Meerzwiebel entweder in Substanz oder als *Acetum Scillae*, *Extractum Scillae*, *Tinctura Scillae*. *Oxymel Scillae*, *Sirupus Scillae*, *Vinum Scillae* u. s. w.

Der Verwendung der frischen Zwiebel als Ratten- und Mäusegift wurde bereits oben gedacht.

In manchen Gegenden ist die Abgabe von „Meerzwiebelsaft", Oxymel Scillae, im Handverkauf gebräuchlich. Es ist davon durchaus abzurathen, da Vergiftungen (2 Fälle im Jahre 1886) nicht zu den Seltenheiten gehören.

Unger schlägt vor, da die Meerzwiebeln beim Trocknen einen grossen Theil ihrer Wirksamkeit einbüssen, nur frische zu verwenden. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass das Arzneibuch allerdings nicht trockne vorschreibt (wie Ph. G. I.) und ebenso bei Tinct. Scillae einfach von zerschnittenen Meerzwiebelschalen spricht, dass aber bei Acet. Scillae und Oxymel Scillae ausdrücklich getrocknete Zwiebeln vorgeschrieben sind. Es dürfte sich empfehlen, ohne ausdrücklichen Wunsch des Arztes oder vorhergegangene Verständigung mit demselben stets nur die trockne Droge zu verwenden.

Calcaria chlorata.

Chlorkalk; Unterchlorigsaure Kalkerde; Calciumhypochlorit; Calcium s. Calcaria hypochlorosa; Calx chlorata; Calcaria oxymuriatica; Hypochlorite de chaux; Chlorure de chaux; Sous-chlorure de chaux; Chlorinated lime; Bleaching powder.

Weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruche, in Wasser nur theilweise löslich, in 100 Theilen mindestens 25 Theile wirksames Chlor enthaltend. Mit Essigsäure giebt es unter reichlicher Chlorentwickelung eine Lösung, welche, mit Wasser verdünnt und filtrirt, durch Ammoniumoxalatlösung weiss gefällt wird.

0,5 g werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die klare rothbraune Lösung soll zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 35,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erfordern.

Wässerige Lösungen von Chlorkalk sind filtrirt abzugeben.

Geschichtliches. Im Jahre 1798 brachte Tennant ein flüssiges Bleichpräparat in den Handel, welches er durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch erzeugte, 1799 führte der nämliche Fabrikant das heute „Chlorkalk" genannte Produkt unter dem Namen „Tennant's trockenes Bleichpulver" ein.

Darstellung. Dieselbe erfolgt fabrikmässig in grösstem Maassstabe durch Einwirkung von gasförmigem Chlor[1]) auf Calciumhydroxyd:

---

[1]) Die neueren, in der Chlorindustrie zur Erzeugung von Chlor gebräuchlichen Verfahren bezwecken sämmtlich, den Braunstein entweder aus dem Process völlig auszuschliessen oder ihn zu regeneriren.

1. Das *Weldon-Verfahren.* Die bei der Chlorbereitung aus Braunstein + Salzsäure abfallenden Manganchlorürlaugen werden (im Verhältniss $Mn Cl_2 + 2 Ca(OH)_2$) mit Calciumhydroxyd versetzt. Es entsteht jetzt Chlorcalcium und ein Gemenge von Manganoxydulhydrat mit Calciumhydroxyd, $Mn(OH)_2 Ca(OH)_2$. Dieses wird bei 50 bis 70° mit Luft imprägnirt, wodurch das Manganoxydul Sauerstoff aufnimmt und in Mangan-

Möglichst reiner Aetzkalk wird gelöscht, so dass das entstehende Calciumhydroxyd ein wenig überschüssiges Wasser enthält; ganz wasserfreies Calciumhydroxyd absorbirt Chlor sehr langsam, zu viel Wasser dagegen veranlasst Klumpenbildung. Das Calciumhydroxyd wird auf dem Boden von Bleikammern, z. B. von 20 m Länge und über Mannshöhe in 7—10 cm hoher Schicht ausgebreitet, zur Vergrösserung der Oberfläche werden Furchen gezogen. (Der Boden der Kammern besteht meist aus asphaltirtem Mauerwerk.) Man lässt das Chlor von oben eintreten und zunächst die Luft durch eine zweite Oeffnung verdrängen. Sobald dies geschehen, wird die letztere geschlossen, worauf die Absorption des Chlors durch das Calciumhydroxyd erst rasch, später träge erfolgt. Die Temperatur in den Kammern darf über 25° nicht hinausgehen, andernfalls würde Bildung von Calciumchlorat $Ca(ClO_3)_2$ eintreten. In der Regel sind mehrere Kammern zu einem System verbunden. Das frische Chlor kommt alsdann mit bereits fast fertigem Chlorkalk in Berührung, das verdünnte Chlor mit frischem Calciumhydroxyd. Eine Kammer wird als fertig ausgeschaltet, wenn die grüne Farbe ihres Gasinhaltes nicht mehr abnimmt.

Der im Grossen erzeugte Chlorkalk enthält in der Regel 36 % wirksames Chlor; Darstellungen in kleinem Maassstabe können Chlorkalk mit 40—42 % wirksamem Chlor liefern.

Chemie. Der Chlorkalk enthält von wesentlichen Bestandtheilen: Calciumhypochlorit $Ca(OCl_2)_2$, Calciumchlorid $CaCl_2$, Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, daneben wechselnde Mengen Feuchtigkeit und Verunreinigungen. Der wichtigste Bestandtheil ist das Calciumhypochlorit.

Die Einwirkung des Chlors in der Kälte auf das Calciumhydroxyd führt zur Bildung von Calciumhypochlorit nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl} = \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2} + 2\,H_2O$$

Dieser Verlauf der Reaktion erklärt die Anwesenheit von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid im Chlorkalk, nicht aber diejenige des Calciumhydroxydes, welches zu etwa 6—7 % auch im sorgfältigst bereiteten Chlorkalk stets anwesend ist.

Es ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt, welche Ursachen diesen Gehalt von Calciumhydroxyd bedingen; es existiren darüber mehrere Ansichten, welche ihrerseits mit der Frage über die Constitution des Chlorkalks im engsten Zusammenhange stehen. Die wichtigsten dieser Ansichten sind nachstehende:

1. Der Chlorkalk ist ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd. Die Bildung des Chlorkalkes erfolgt nach der soeben aufgeführten Gleichung; die Anwesenheit von Calciumhydroxyd erklärt sich dadurch, dass kleine Mengen des letzteren von fertig gebildetem Chlorkalk eingehüllt werden, also der Reaktion entgehen. Darnach wäre die Zusammensetzung des Chlorkalks wie folgt auszudrücken: $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + x\,Ca(OH)_2$. Gegen diese Auffassung spricht der Umstand, dass der Chlorkalk nur wenig hygroskopisch ist, eine mit Rücksicht auf das Vorhandensein von ziemlich viel freiem Chlorcalcium auffällige Thatsache.

2. Im Chlorkalk sind Calciumhypochlorit und Calciumchlorid mit einander chemisch verbunden, das Calciumhydroxyd aus den sub 1 entwickelten Gründen der Reaktion entgangen, also zufällig anwesend. Darnach würde die Zusammensetzung des Chlorkalks auszudrücken sein durch nachstehende Formeln:

a) $\left[Ca\begin{matrix}O\,Cl\\Cl\end{matrix}\right]_2 + x\,Ca(OH)_2$ oder

b) $\left[Ca\begin{matrix}O\,Cl\\O\,Cl\end{matrix} \cdot Ca\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right] + x\,Ca(OH)_2.$

---

superoxyd übergeht, welches mit dem Kalk als Calciummanganit, MnO_3Ca, verbunden bleibt. Dieses Calciummanganit, der „Weldonschlamm“, wird an Stelle von Braunstein wieder in den Betrieb eingeführt.

2. Verfahren von *Hurter-Deacon*. Man leitet ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft über glühende poröse Ziegelsteine, welche mit Kupfersulfat getränkt sind, $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$. Das gewonnene Chlor ist stark verdünnt, eignet sich daher nicht für alle Zwecke.

3. Verfahren von *Weldon-Pechiney*. Magnesiumchlorid wird durch Mischen mit Magnesiumoxyd in Magnesiumoxychlorid verwandelt und dieses nach dem Trocknen auf etwa 1000° erhitzt unter Zuleitung genügender Mengen Luft. Es entweichen Salzsäure, in grösserer Menge freies Chlor und als Rückstand hinterbleibt Magnesiumoxyd.

Praktisch besagen Formeln a und b das nämliche. Für das Vorhandensein einer solchen Doppelverbindung überhaupt spricht die geringe Hygroskopicität des Chlorkalks, für die Formel b die Existenz eines Bleichlithions, welches unzweifelhaft die Zusammensetzung Li O Cl . Li Cl haben muss.

3. Nach Stahlschmidt bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd zunächst Chlorcalcium und ein basisches Calciumhypochlorit:

$$3\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = 2\left[Ca\begin{matrix}O\,Cl\\OH\end{matrix}\right] + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

Basisches Calciumhypochlorit.

Dieses basische Calciumhypochlorit soll durch Einwirkung von Wasser in Calciumhypochlorit und Calciumhydroxyd zerfallen:

$$\left[Ca\begin{matrix}OH\\O\,Cl\end{matrix}\right]_2 = Ca(OH)_2 + Ca(O\,Cl)_2.$$

Nach dieser Auffassung würde das Calciumhydroxyd nicht der chemischen Reaktion entgangen, sondern durch eine chemische Reaktion entstanden sein.

Eigenschaften. Der Chlorkalk bildet ein weisses oder fast weisses, krümeliges, trockenes Pulver von eigenthümlich chlorähnlichem Geruche, unangenehm zusammenziehendem Geschmacke und von alkalischer Reaktion. Durch Behandeln mit 10—11 Th. Wasser[1]) wird ihm das Calciumhypochlorit und das Calciumchlorid entzogen, während das Calciumhydroxyd ungelöst bleibt.

Durch Einwirkung von Licht und Wärme wird aus dem Chlorkalk allmählich Sauerstoff und Chlor abgegeben, wobei schliesslich ein Gemisch von Calciumchlorat (chlorsaurem Calcium $Ca(O_3\,Cl)_2$) und Chlorcalcium hinterbleibt.

Mit einem Ueberschuss von Säuren behandelt, giebt er seinen gesammten Chlorgehalt in Form von freiem (wirksamem) Chlor ab, d. h. je 1 Mol. Calciumhypochlorit und Calciumchlorid liefern 4 Atome Chlor:

$$Ca(OCl)_2 . Ca\,Cl_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + 2\,Ca\,Cl_2 + 4\,Cl.$$
$$Ca(OCl_2)_2 . Ca\,Cl_2 + 2\,H_2\,SO_4 = 2\,H_2O + 2\,Ca\,SO_4 + 4\,Cl.$$

Die Entbindung von Chlor aus dem Chlorkalk erfolgt schon durch die Einwirkung von Essigsäure, ja sogar von Kohlensäure.

Prüfung. Der Chlorkalk soll pulverförmig sein und keine schmierige oder steinharte Masse bilden, welche letzteren Eigenschaften ein in Zersetzung begriffenes Präparat charakterisiren.

Die Gehaltsbestimmung wird wie folgt ausgeführt:

0,5 gr einer dem Inneren des Vorrathes entnommenen Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 100 ccm Wasser angeschüttelt, dann mit einer Lösung von 1 gr Jodkalium in 20 ccm Wasser gemischt und diese Flüssigkeit mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Das durch das freie Chlor in Freiheit gesetzte Jod färbt die Flüssigkeit rothbraun. Man lässt nun soviel $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis die Färbung nur noch hellgelb ist, dann fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titrirt die durch Bildung von Jodstärke blaugefärbte Flüssigkeit bis zur Farblosigkeit. Hierzu sollen mindestens 35,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Die Zersetzung des Jodkaliums durch Chlor erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{2\times 35{,}5 = 71}{2\,KJ + Cl_2} = \underset{2\times 127 = 254.}{2\,KCl + J_2}$$

---

[1]) Durch Behandeln mit wenig Wasser wird vorzugsweise Calciumchlorid, durch mehr Wasser auch das Calciumhypochlorit in Lösung gebracht.

Die Bindung des ausgeschiedenen Jods durch Natriumthiosulfat kommt in Folgendem zum Ausdruck:

$$J_2 + 2\,[Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2\,O] \;=\; 2\,Na\,J + S_4\,O_6\,Na_2 + 10\,H_2\,O.$$
$$2 \times 127 = 254 \qquad 2 \times 248 = 496$$

Daraus folgt, dass 496 Th. Natriumthiosulfat = 254 Th. Jod oder 71 Th. Chlor anzeigen.

Die in 1 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung enthaltene Menge von 0,0248 gr $Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2\,O$ sättigt genau 0,0127 gr Jod oder 0,00355 gr Chlor.

Mithin sättigen 35,2 ccm = 35,2 × 0,00355 gr = 0,12496 gr Chlor.

Da diese Menge mindestens in 0,5 gr Chlorkalk enthalten ist, so ergiebt sich daraus die Forderung, dass der Chlorkalk mindestens 25 Proc. freies Chlor enthalten soll.

Aufbewahrung. Durch Einwirkung von Licht und Wärme erleidet der Chlorkalk, wie schon erwähnt, unter Abgabe von Chlor und Sauerstoff eine Zersetzung in chlorsaures Calcium und Chlorcalcium. Ein solches Gemisch ist sehr hygroskopisch, daher meist schmierig und entbehrt die Fähigkeit, in der Kälte mit Säuren Chlor zu entbinden.

Es empfiehlt sich, den Chlorkalk in Fässern an einem kühlen Orte, vor Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Wiederholt wurde beobachtet, dass festgeschlossene, mit Chlorkalk gefüllte Flaschen explodirten. Als Ursache für diese Explosionen nimmt man die durch Wirkung des Sonnenlichtes erfolgende Zersetzung in dem vorher erwähnten Sinne an. Die sich hieraus ergebende Schlussfolgerung ist, Chlorkalkgefässe nicht zu dicht zu verschliessen.

Aber selbst trotz möglichster Vorsicht bei der Aufbewahrung geht der Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor allmählich zurück, im Monat durchschnittlich um 0,6 Proc.

Chlorkalklösungen sind wegen der Möglichkeit des Ueberganges in chlorsaures Calcium unter Ausschluss jeder Erwärmung zu bereiten und nach der Vorschrift des Arzneibuches stets filtrirt abzugeben.

Die Abgabe des Chlorkalks in Substanz erfolgt in Thonkruken mit aufgelegter Pappscheibe; bei grösseren Mengen empfiehlt sich das Auflegen eines Deckels von Holz.

Wirkung und Anwendung. Chlorkalk hat wegen seiner Fähigkeit, leicht Chlor abzugeben, stark desinficirende Eigenschaften, ausserdem wirkt er örtlich ätzend, adstringirend, austrocknend. Kleine Gaben sind innerlich ohne erhebliche Wirkung, grössere Gaben wirken ätzend, erzeugen Erbrechen, Durchfall. Innerlich findet der Chlorkalk nur selten Anwendung (in Gaben von 0,1—0,2—0,4 gr) bei Typhus, Dysenterie, skrophulösen Drüsenanschwellungen, Lungentuberculose; dagegen häufig äusserlich als Desinfektionsmittel, als Einstreupulver, in Lösung (1 auf 20—25 Wasser) zum Hinaufziehen in die Nase, zu Gurgelwässern, Einspritzungen, Verbandwässern etc. In Mischung mit Pflanzenschleim, Zuckersirup und anderen organischen Stoffen geht das wirksame Chlor des Chlorkalks mehr oder weniger schnell verloren. Chlorkalklösungen werden stets durch Anreiben des Chlorkalks im Porzellanmörser mit kaltem Wasser bereitet und filtrirt dispensirt. In der Technik wird der Chlorkalk als Bleichmittel, ferner in der Färberei, zum Entfuseln des Weingeistes etc. gebraucht. Faecalien werden behufs Desinfektion mit dem Chlorkalk bestreut.

Chlorkalkwürfel zur Darstellung von Chlor bestehen aus Chlorkalk, welcher durch starken Druck in Formen gebracht wurde.

Dispensation. Mischungen des Chlorkalks mit brennbaren Stoffen erhitzen sich und explodiren nicht selten. Solche Mischungen bestehen z. B. aus 1. Chlorkalk, Schwefel, — 2. Chlorkalk, Schwefel, Salmiak, — 3. Chlorkalk, Salmiak (hier wird selbst Gelegenheit zur Bildung von Chlorstickstoff gegeben, welcher schon in minimalen Mengen starke Explosionen bewirkt, — 4. Chlorkalk, flüchtige Oele, Benzin, Petroleum.

Mischungen von Chlorkalk mit Salmiak muss der Apotheker als gefährlich herzustellen zurückweisen.

Calcaria usta.

Gebrannter Kalk; Aetzkalk; Calcaria; Calx viva; Chaux vive; Chaux caustique; Lime; Quick-lime.

Dichte, weissliche Massen, welche, mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser besprengt, sich stark erhitzen und zu Pulver zerfallen, mit 3 bis 4 Theilen Wasser einen dicken, gleichmässigen Brei bilden, der in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum grössten Theile löslich ist. Letztere Lösung, mit Wasser verdünnt und mit Natriumacetatlösung im Ueberschusse versetzt, giebt mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag.

Geschichtliches. Der gebrannte Kalk war schon in alten Zeiten, in welchen er als Mörtel Verwendung fand, bekannt. Der chemische Unterschied zwischen gebranntem und ungebranntem (kohlensaurem) Kalk wurde jedoch erst von dem englischen Chemiker Black 1756 nachgewiesen. Im Jahre 1808 gelang Humphry Davy der Nachweis, dass die Kalkerde das Oxyd eines Leichtmetalls sei.

Vorkommen der Kalkerde in der Natur. Die Kalkerde hat eine ausserordentliche Verbreitung in der Natur und findet sich in allen drei Reichen derselben, z. B. an Kohlensäure gebunden als Kalkstein, Kreide, Marmor, und in reinster und krystallisirter Form als Kalkspath, Isländischer Doppelspath; an Schwefelsäure gebunden als Gips, Alabaster, Marienglas, Anhydrit; an Phosphorsäure gebunden als Apatit, Phosphorit, als Knochenerde; als Calciumchlorid im Seewasser, mineralischen Wässern. Im Pflanzenreiche findet sie sich allgemein mit organischen und anorganischen Säuren verbunden. Sie ist daher ein Hauptbestandtheil der Pflanzenasche. Man vergl. auch unter *Calcium carbonicum.*

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von gebranntem Kalk dient fast ausnahmslos der Kalkstein, d. i. natürlich vorkommendes Calciumcarbonat. Dasselbe zerfällt in der Weissglühhitze in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd: $CaCO_3 = CO_2 + CaO$. Dem zurückbleibenden Calciumoxyd sind natürlich die vorher in dem Kalkstein vorhanden gewesenen, feuerbeständigen Verunreinigungen: Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure, beigemengt. In manchen Küstengegenden benutzt man zum Brennen auch Muschelschaalen, sowie Kreide. Das Brennen des Kalkes erfolgt in den sog. „Kalköfen“, d. h. Schachtöfen, welche entweder für unterbrochenen oder continuirlichen Betrieb eingerichtet sind.

Wichtig bei dem Brennprocess ist, dass die Erhitzung allmählich vor sich geht. Wird die Erhitzung zu rasch getrieben, so bildet vorhandene Kieselsäure geschmolzenes Calciumsilicat, der Kalkstein sintert zusammen, die Kohlensäure wird nicht völlig ausgetrieben, der gebrannte Kalk löscht sich nicht und heisst „todtgebrannt“.

Im Handel unterscheidet man fetten und mageren Kalk. Letzterer enthält mehrere Procente Bittererde (Magnesia) und Thonerde. Durch die Schnelligkeit, mit welcher er sich löscht, und durch die stärkere Erhitzung dabei, lässt sich der fette Kalk leicht vom mageren unterscheiden.

Eigenschaften des gebrannten Kalkes. Aetzkalk kommt in mehr oder weniger dichten oder lockeren, weisslichen oder weisslich aschgrauen, harten, staubigen Stücken im Handel vor. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an und zerfällt unter beträchtlicher Vermehrung seines Volumens zu Calciumhydroxyd welches allmählich Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und zu $Ca(OH)_2 + CaCO_3$ wird. Die Güte des Kalkes erkennt man daran, dass er mit ungefähr seinem halben Gewichte Wasser besprengt sich nach einigen Minuten stark erhitzt, Wasserdämpfe ausstösst und zu einem weissen Pulver (Calciumhydroxyd CaH_2O_2, Kalkhydrat) zerfällt. Setzt man an Stelle von $^1/_2$ Th. in kleinen

Portionen etwa 3—4 Th. Wasser hinzu, so erhält man eine weisse, fettartige Masse, die man „gelöschten Kalk“ nennt.

Dieselbe muss in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen (von Calciumcarbonat herrührend) und unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes, welcher aus Kieselsäure besteht, sich auflösen. In der salpetersauren Lösung entsteht durch Zusatz von Ammoniumoxalat und Natriumacetat ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat. S. auch Aq. Calcariae S. 318.

Nach dem Wortlaute des Arzneibuches ist ein Aetzkalk verwendbar, wie er für Bauzwecke im Handel vorkommt. Es darf nicht zu viel Calciumcarbonat und zu viel in Salpetersäure unlösliche Bestandtheile (Kieselsäure, Sand) enthalten. Man wird daher aus einem grösseren Vorrathe möglichst ungefärbte Stücke auswählen. Der schönste gebrannte Kalk, welcher zur pharmazeutischen Verwendung eigentlich allein benutzt werden sollte, ist der aus weissem Marmor gebrannte, als *Calcaria usta e marmore* in den Preislisten aufgeführt. Vergl. auch Aqua Calcariae S. 318.

Aufbewahrung. Am besten hält sich der gebrannte Kalk in weithalsigen Glasgefässen, welche durch Korken dicht geschlossen sind. Der Korkverschluss wird zweckmässig mit Paraffin gedichtet. Weissblechgefässe, welche zur Aufbewahrung von Aetzkalk allgemein üblich sind, bieten keinen genügenden Schutz vor dem Hinzutreten von Feuchtigkeit und Kohlensäure.

Anwendung. Zur Darstellung von Aqua Calcariae (s. d.) und als Reagens z. B. bei der Darstellung von Calcium carbonicum und Calcium phosphoricum. Die technische Anwendung des Aetzkalks ist eine vielseitige, aber hinreichend bekannte. Wichtig ist für Pharmazeuten die Verwendung des gebrannten Kalkes zum Trocknen von Gummiharzen, Kräutern u. s. w.

Kalkmilch ist eine Mischung von 1 Th. Kalkhydrat mit 15 Th. Wasser.

Calcaria Saccharata, Zuckerkalk, Kalksaccharat, vielfach als Antidot empfohlen, wird wie folgt bereitet: 100 Th. Kalkhydrat, 300 Th. Zuckerpulver und 1200 Th. Wasser werden in wohlverschlossener Flasche längere Zeit digerirt. Das Filtrat wird unter Abschluss von Kohlensäure zum Sirup verdampft und zur Trockne gebracht.

Calcium carbonicum praecipitatum.

Calciumcarbonat (Kalkcarbonat); Reines oder präcipitirtes kohlensaures Calcium; kohlensaurer Kalk; Calcaria carbonica praecipitata; Carbonate de chaux; Praecipitated carbonate of lime.

Weisses, mikrokrystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. In Essigsäure löst es sich unter Aufbrausen; diese Lösung giebt mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag.

1 Th. Calciumcarbonat, mit 50 Th. Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches nicht alkalisch reagirt und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. — Die mit Hülfe von Essigsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung nicht sofort verändert und durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden.

Die mit Hülfe von Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Die mit Hülfe von Salzsäure aus 1 g Calciumcarbonat dargestellte

wässerige Lösung (1 = 50) darf durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

Vorkommen in der Natur und **Handelswaare.** Kohlensaure Kalkerde, Calciumcarbonat, ist ein durch die ganze Natur verbreitetes, oft in enormen Mengen abgelagertes Mineral. Die wichtigsten Calciumcarbonat-Mineralien sind:

1. **Kalkspath,** in allen Gebirgsformationen; bildet rhomboëdrische, farblose, durchsichtige Krystalle. Besonders geschätzt ist der das Licht doppelt brechende isländische Doppelspath.
2. **Aragonit,** seltenes Mineral, krystallisirt in geraden, rhombischen Säulen.
3. **Marmor,** ein körnig-krystallisirtes Calciumcarbonat im Urgebirge und Uebergangsgebirge. Weisser Marmor ist nahezu reines Calciumcarbonat.
4. **Kalkstein,** von dichter Struktur und muscheligem Bruch; im Uebergangsgebirge, im Flötzgebirge und der tertiären Formation. Enthält neben Calciumcarbonat noch Alkalien, Magnesia, Thonerde, Eisen, Mangan, Kieselsäure.

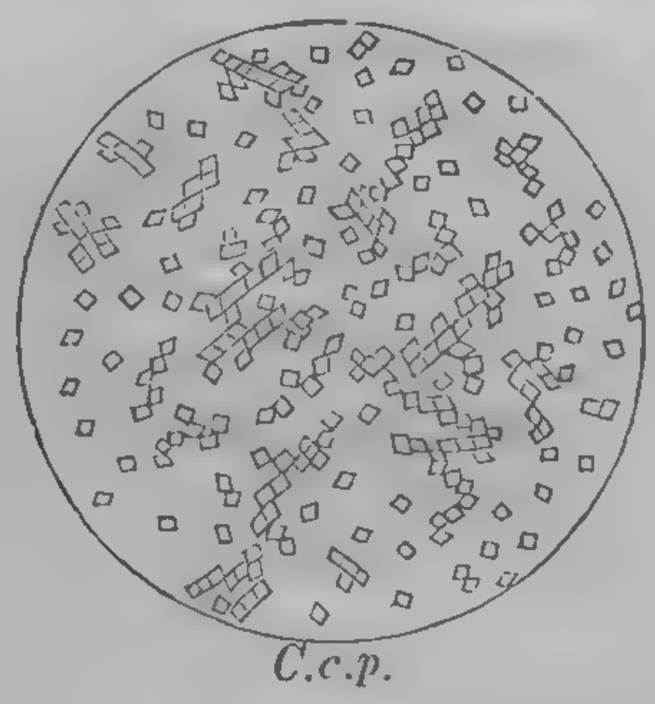


Fig. 90. praec. Calciumcarbonat.

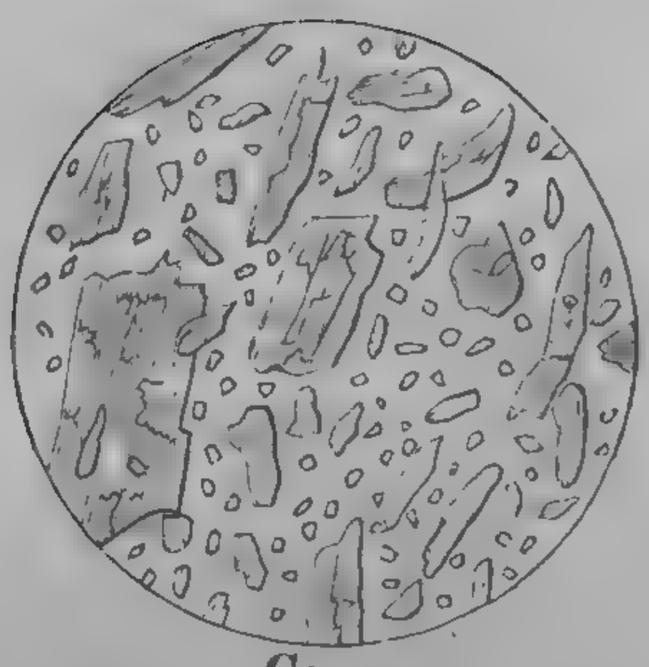


Fig. 91. Präparirte Austerschalen.

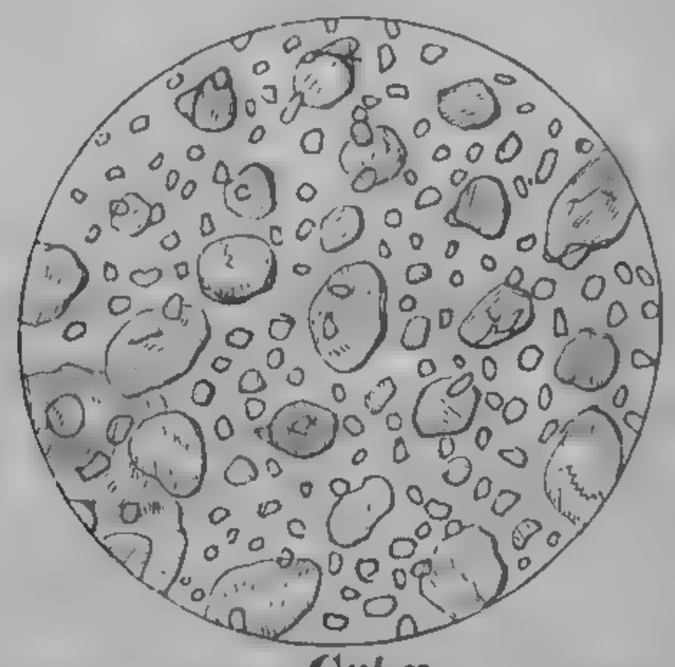


Fig. 92. Schlämmkreide, 3—400fach. Vergr.

5. **Kreide** oder erdiges Calciumcarbonat besteht hauptsächlich aus den Schalen mikroskopisch-kleiner Foraminiferen und enthält kleine Mengen Thonerde und Eisen. Gemahlen und geschlämmt heisst sie „Schlämmkreide".
6. **Kalktuff** in porösen, erdigen Massen.
7. **Tropfsteine,** die in gewissen Höhlen sich bildenden, aus Calciumcarbonat bestehenden Abscheidungen.

Im Thierreiche ist Calciumcarbonat der Hauptbestandtheil der Korallen, der Schalen der Muscheln und Schnecken, der Eierschalen, ferner ein untergeordneter Bestandtheil der Knochen und in den festen Excrementen mancher Thiere. Man findet es endlich in der Asche der allermeisten Vegetabilien.

Darstellung. Man geht zweckmässig von weissem Marmor aus und stellt sich zunächst durch Auflösen desselben in etwa 12procentiger roher Salzsäure eine rohe Calciumchloridlösung her. Um die in derselben etwa enthaltenen Eisenoxydulsalze zu oxydiren, versetzt man die noch schwach saure Lösung mit einem Brei von Chlor-

kalk und Wasser. Später erwärmt man diese Lösung unter Zusatz einer genügenden Menge von Kalkmilch. Diese scheidet Eisen und Mangan völlig, Magnesium zum grössten Theile in Form von Hydroxyden ab. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche nunmehr als eine reine Lösung von Calciumchlorid angesehen werden kann, stellt das spez. Gewicht und aus demselben den Gehalt von Calciumchlorid $CaCl_2$ mit Hülfe einer Tabelle fest. Alsdann fällt man durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumcarbonatlösung den Kalk als Calciumcarbonat aus. Für 111 Th. $CaCl_2$ bedarf man 286 Th. (also rund 300 Th.) krystallisirtes Natriumcarbonat

$$\underset{111}{CaCl_2} + \underset{286}{Na_2CO_3 . 10H_2O} = CaCO_3 + 2NaCl + 10H_2O.$$

Hatte man Eisen und Magnesia mit Calciumhydroxyd ausgefällt, so reagirt das Filtrat in Folge der Bildung von basischem Calciumchlorid alkalisch. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Calciumchloridlösung vor dem Ausfällen ganz schwach mit Salzsäure anzusäuern.

Bei der Fällung ist es nicht gleichgültig, ob diese bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur vorgenommen wird.

Fällt man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man einen sehr fein vertheilten, nur schwierig auszuwaschenden Niederschlag, welcher allerdings bei längerem Stehen krystallinisch wird. In kochender Lösung entsteht sofort ein dichter Niederschlag, der die Krystallform des Aragonits zeigt.

Wenn sich das Arzneibuch auch nicht darüber äussert, so empfiehlt es sich doch, die Fällung bei 80—90° C. auszuführen. Der Niederschlag ist dann nicht allzuschwer auszuwaschen. Man wäscht ihn zunächst durch Decanthiren mit gewöhnlichem Wasser, später auf einem leinenen Kolatorium mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt. Hierauf wird der Rückstand getrocknet.

Eigenschaften. Das offizinelle Calciumcarbonat ist ein trockenes, sehr weisses, zartes, geruch- und geschmackloses, der Zunge anhaftendes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, rhomboëdrischen, durchsichtigen Kryställchen besteht, löslich in 20000—30000 Th. kaltem Wasser, dagegen leichter löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, und zwar unter Bildung von Calciumbicarbonat, leicht, vollständig, klar und farblos auflöslich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Die Kryställchen des aus kalter Lösung gefällten Calciumcarbonats sind erheblich kleiner als die aus heisser Lösung abgeschiedenen. Letztere eignen sich daher besser für Zahnpulvermischungen.

Beim Glühen geht das Calciumcarbonat wieder in Calciumoxyd über.

Die Formel des Calciumcarbonates ist $CaCO_3$, das Molekulargewicht = 100.

Prüfung. Die Auflösung in überschüssiger Essigsäure (hier ist es zu empfehlen, die verdünnte Essigsäure anzuwenden) muss unter Kohlensäureentwickelung vor sich gehen.

In der essigsauren Lösung entsteht durch Zusatz von Ammoniumoxalat ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat $C_2O_4Ca + H_2O$, der allerdings in Salzsäure und in Salpetersäure löslich ist (Identität).

1 Th. Calciumcarbonat mit 50 Th. Wasser geschüttelt gebe ein nicht alkalisch (also neutral) reagirendes Filtrat, welches beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. Alkalische Reaktion und Verdampfungsrückstand würden schliessen lassen, dass das Präparat mangelhaft ausgewaschen wurde und noch Natriumcarbonat[1]) enthält.

Die mit Hülfe von Essigsäure (man nehme 1 gr Calciumcarbonat, 4 gr verdünnte Essigsäure und 45 gr Wasser) dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung nicht sofort verändert (weisse Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an) und durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden; es sind daher Spuren von Chlorwasserstoff bez. Chlornatrium zugelassen. (Ueber das chlorfreie Präparat s. w. unten.)

---

[1]) Man hüte sich, sodahaltiges Calciumcarbonat zu Zahnpulvern zu verwenden; die Käufer bringen letzteres häufig mit Protest zurück. Es empfiehlt sich, das zu Zahnpulvern zu verwendende Calciumcarbonat durch den Geschmack zu prüfen.

Die mit Hülfe von Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an solchen Metallsalzen, welche durch Ammoniak gefällt werden, insbesondere Eisenoxyd- und Thonerdesalze. Bei Gegenwart der ersteren würden bräunliche, bei Gegenwart der letzteren ungefärbte Flocken ausgeschieden werden. Die Beobachtung ist jedoch nur auf etwa $^1/_4$ Stunde auszudehnen, da beim längeren Stehen an der Luft sich aus einer mit Ammoniak versetzten Calciumchloridlösung stets Calciumcarbonat ausscheidet.

Die aus 1 gr Calciumcarbonat und 4—5 gr Salzsäure bereitete und auf 50 ccm aufgefüllte Lösung darf durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. Die Beobachtung ist aus schon mehrfach erwähnten Gründen auf etwa 1 Minute zu beschränken. Eine Blaufärbung zeigt Eisenoxydsalze, eine Rothfärbung Kupfer an. Die Lösung muss sauer reagiren!

Anwendung. Innerlich genommen neutralisirt das Calciumcarbonat die Säure in den ersten Verdauungswegen unter Abscheidung von Kohlensäure und Bildung der betreffenden Calciumsalze; ein Ueberschuss Calciumcarbonat geht mit den Faeces fort. Ein Theil der Kalksalze wird resorbirt und zur Bildung des Knochengerüstes wieder verbraucht. Man giebt das Calciumcarbonat zu 0,5—1,0—1,5 gr als Antacidum bei übermässiger Säurebildung, Diarrhöen, Knochenkrankheiten, Scrophulose. Aeusserlich ist es ein mildes, austrocknendes Mittel, besonders aber eine viel gebrauchte Grundlage für Zahnpulver.

Unter den Reagentien ist als Calciumcarbonat, *Calcium carbonicum*, ein völlig chlorfreies Präparat zur Prüfung der Benzoësäure aufgenommen. Man gewinnt dasselbe am zweckmässigsten durch Fällung einer Calciumnitratlösung mit Natriumcarbonat.

Calcium phosphoricum.

Calciumphosphat; Dicalciumphosphat; Phosphorsaure Kalkerde; Kalkphosphat; Calcaria phosphorica; Phosphate de chaux; Sousphosphate de chaux; Phosphate calcaire; Phosphate of lime.

20 Th. Calciumcarbonat werden mit 50 Th. Salzsäure und 50 Th. Wasser übergossen und, sobald die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat, damit erwärmt. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird mit Chlorwasser im Ueberschusse vermischt. Hierauf erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und lässt eine halbe Stunde bei 35 bis 40° mit 1 Th. Kalkhydrat stehen. Der filtrirten, mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrirte Lösung von 61 Th. Natriumphosphat in 300 Th. warmem Wasser, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist, nach und nach unter Umrühren zugesetzt. Hierauf wird das Ganze so lange umgerührt, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist. Derselbe wird auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opa-

lescenz zeigt. — Nach vollständigem Abtropfen wird der Niederschlag stark ausgepresst, bei gelinder Wärme getrocknet und fein gepulvert.

Leichtes, weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver, in kalter Essigsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ohne Aufbrausen leicht löslich.

Die mit Hülfe von Salpetersäure hergestellte wässerige Lösung (1 = 20) des Calciumphosphats gebe, mit Silbernitratlösung vermischt, nach vorsichtiger Neutralisirung mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit einen gelben, dagegen, nach vorherigem Zusatze von Natriumacetatlösung im Ueberschusse, mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag. — Mit Silbernitratlösung befeuchtet, werde Calciumphosphat gelb; letzteres geschieht nicht, wenn es zuvor auf Platinblech längere Zeit geglüht war.

Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Wird Calciumphosphat mit 20 Th. Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. — Die mit Hülfe von Salpetersäure hergestellte wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt werden und muss, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weissen Niederschlag geben.

Der Glühverlust betrage 25 bis 26 von 100 Theilen.

Geschichtliches. Calciumphosphat in verschiedener Gestalt wurde als Arzneimittel schon lange verwendet, bevor man noch seine wahren Bestandtheile kannte.

Weissgebranntes Elfenbein (*Ebur philosophice ustum*), Menschenschädel (*Cranium humanum*), besonders von Menschen, welche eines gewaltsamen Todes gestorben waren, gebranntes Hirschhorn (*Cornu Cervi ustum*), die weissen Excremente des Hundes (*Album Graecum*), auch Zähne und Knochen von vielen anderen Thieren, also sämmtlich Kalkphosphat enthaltende Substanzen, bildeten einen nicht unwesentlichen Theil des Arzneischatzes vor noch etwa hundert Jahren. Ungefähr 1850 wurde das reine Calciumphosphat von Beneke als Ernährungsmittel des Knochengerüstes empfohlen.

Vorkommen in der Natur. Calciumphosphat ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Natur sehr verbreitet und findet sich als Mineral in grösseren Ablagerungen vor. Es ist bis höchstens zu 0,5 Proc. ein Bestandtheil der Ackererde und gelangt aus dieser in die Pflanzen, besonders in die Getreidearten.

Ueber die wichtigsten, Phosphorsäure enthaltenden Mineralien vergl. S. 127.

Darstellung. Das Arzneibuch hat zur Darstellung des Calciumphosphates eine so eingehende Vorschrift gegeben, dass wir uns darauf beschränken können, derselben einige erläuternde Bemerkungen hinzuzufügen.

Zunächst schreibt das Arzneibuch vor, „Calciumcarbonat“ zur Darstellung zu verwenden; diesem Wortlaute nach müsste eigentlich das vorhergehende *Calcium carbonicum praecipitatum* zur Darstellung herangezogen werden. Wie sich aber aus dem darauffolgenden Reinigungsverfahren ergiebt, wollte man nicht von diesem reinen Präparate ausgehen. Das Ausgangsmaterial für die Bereitung des Calciumphosphates ist vielmehr ein weisser Marmor.

Die Auflösung des Marmors in dem Gemisch von Salzsäure und Wasser nimmt man am besten in einem Kolben vor, in dessen Ermangelung man auch ein weithal-

siges Glasgefäss oder eine Porzellanschale benutzen kann. Wenn in der Wärme eine Einwirkung der Säure auf den Marmor nicht mehr stattfindet, so giesst man die Flüssigkeit ab und versetzt dieselbe mit so viel Chlorwasser, dass der Geruch des Chlors deutlich wahrzunehmen ist. Nach einiger Zeit erwärmt man die Lösung, bis der Geruch nach Chlor völlig verschwunden ist. — Durch den Zusatz des Chlorwassers sind etwa in Lösung befindliche Eisenoxydulsalze vollständig in Eisenoxydsalze umgewandelt worden. Man setzt dieser Lösung nun einen kleinen Ueberschuss von Kalkmilch hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde lang auf 35 bis 40°.

Durch den Zusatz der Kalkmilch wird etwa vorhandenes Eisenchlorid als Eisenhydroxyd unlöslich abgeschieden.

Die nach dem Absetzen filtrirte Lösung ist eisenfrei, aber sie enthält basisches Calciumchlorid, was sich daran zeigt, dass sie alkalisch reagirt und durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft sich trübt. Um dieses basische Calciumchlorid zu entfernen, ist der Zusatz von Phosphorsäure[1]) vorgeschrieben. — Durch denselben erhält die Lösung eine sehr schwach saure Reaktion, welche bei der nun folgenden Fällung mit Natriumphosphat die Erlangung des gewünschten Präparates gewährleistet. Die Fällung ist bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vorzunehmen und die Flüssigkeit sammt Niederschlag so lange zu rühren, bis der ursprünglich sehr fein vertheilte Niederschlag krystallinisch geworden ist.

Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, gewaschen, abgepresst und nach dem bei gelinder Wärme bewirkten Austrocknen gepulvert.

Die bei der Darstellung sich abspielenden Vorgänge lassen sich in folgende Formeln bringen:

1. $Ca\,CO_3 + 2\,HCl = H_2\,O + CO_2 + Ca\,Cl_2$.
2. $Ca\,Cl_2 + Na_2\,H\,PO_4 = 2\,Na\,Cl + Ca\,H\,PO_4$.

   Calciumchlorid — Natriumphosphat — Calciumphosphat
3. $Fe_2\,Cl_4 + Cl_2 = Fe_2\,Cl_6$.
4. $Fe_2\,Cl_6 + 3\,Ca(OH)_2 = 3\,Ca\,Cl_2 + Fe_2(OH)_6$.

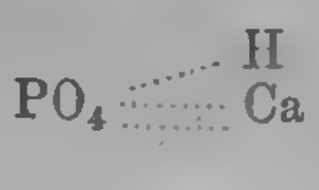
Das von dem Arzneibuche vorgeschriebene Calciumphosphat ist das secundäre Calciumphosphat oder Dicalciumorthophosphat $Ca\,H\,PO_4 + 2\,H_2\,O$. Je nach den Bedingungen nämlich, unter denen man die Fällung einer Calciumchloridlösung durch Natriumphosphat vor sich gehen lässt, erhält man verschieden zusammengesetzte Calciumphosphate und zwar:

Tertiäres Calciumphosphat $Ca_3\,(PO_4)_2$ entsteht durch Fällen einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Calciumchloridlösung mittels Natriumphosphat. Ist in Wasser unlöslich, leicht gelöst wird es von Säuren, ja schon von kohlensäurehaltigem Wasser.

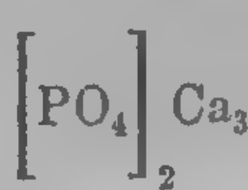
Secundäres Calciumphosphat $PO_4\,H\,Ca + 2\,H_2\,O$ entsteht durch Fällung neutraler Calciumchloridlösung mittels Natriumphosphat. In Wasser kaum löslich. Es ist das Präparat des Arzneibuches.

Primäres Calciumphosphat $(PO_4\,H_2)_2\,Ca + H_2\,O$ krystallisirt aus Lösungen der beiden vorhergehenden Salze in verdünnter Phosphorsäure in Form rhombischer Tafeln.

Primäres Calciumphosphat



Secundäres Calciumphosphat



Tertiäres Calciumphosphat.

Eigenschaften. Das offizinelle Calciumphosphat ist ein rein weisses, zartes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser beinahe unlösliches, ohne Aufbrausen in Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure leicht lösliches Pulver. In Kohlensäure haltendem Wasser, auch in Natriumchlorid- und Ammoniumsalzlösungen ist es etwas löslich. Es enthält verschiedene Mengen Krystallwasser, je nach der Wärme, bei welcher die Fällung geschah, und der Länge der Zeit, in welcher der Niederschlag in der Fällungsflüssigkeit verblieb. Die chemische Zusammensetzung des nach dem

---

[1]) Pharm. Germ. II. liess mit Essigsäure ansäuern.

Arzneibuche bereiteten Präparates entspricht der Formel $Ca\,H\,PO_4 + 2\,H_2\,O$. Das Molekulargewicht ist = 172.

Die mit Hülfe von Salpetersäure bereitete wässerige Lösung (1 = 20) bleibt auf Zusatz von Ammoniumoxalat klar; fügt man aber der Mischung Natriumacetat hinzu, so dass man an Stelle der freien Salpetersäure jetzt freie Essigsäure hat, so erfolgt Ausscheidung eines weissen Niederschlages von Calciumoxalat $Ca\,C_2\,O_4$. — Wird die Salpetersäure-Auflösung mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, so entsteht in der neutralen Lösung auf Zusatz von Silbernitratlösung ein gelber Niederschlag von Silberphosphat. Da dasselbe sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist, so muss diese Reaktion in durchaus neutraler Flüssigkeit erfolgen. In der mit Ammoniak neutralisirten Lösung befindet sich Calciumammoniumphosphat $Ca\,NH_4\,PO_4$.

Der gelbe Niederschlag ist neutrales Silberphosphat $Ag_3\,PO_4$

$$Ca\,NH_4\,PO_4 + 3\,Ag\,NO_3 = Ca\,(NO_3)_2 + NH_4\,NO_3 + Ag_3\,PO_4.$$

Wird Calciumphosphat direkt mit Silbernitratlösung befeuchtet, so färbt es sich gleichfalls gelb, wobei sich secundäres Silberphosphat $Ag_2\,H\,PO_4$ bildet, welches auch gelb gefärbt ist:

$$Ca\,H\,PO_4 + 2\,Ag\,NO_3 = Ca\,(NO_3)_2 + Ag_2\,H\,PO_4.$$

Wurde das Salz jedoch vorher stark geglüht, so färbt es sich mit Silbernitratlösung nicht mehr gelb, da es alsdann unter Wasserverlust

$$2\,Ca\,H\,PO_4 = H_2\,O + Ca_2\,P_2\,O_7$$

in Calciumpyrophosphat übergegangen ist, welches sich mit Silbernitratlösung zu weissem Silberpyrophosphat $P_2\,O_7\,Ag_4$ umsetzt.

Prüfung. Von den eben erwähnten Identitätsreaktionen abgesehen schreibt das Arzneibuch vor die Prüfung auf: Arsen, Sulfate, Chloride, Metalle und den richtigen Wassergehalt.

1. Wird 1 gr Calciumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine (braune) Färbung nicht eintreten. Braunfärbung, von metall. Arsen herrührend, würde auf die Anwesenheit von Arsenverbindungen schliessen lassen, welche voraussichtlich in dem angewendeten Natriumphosphat anwesend waren. Vergl. S. 141.

2. Wird Calciumphosphat mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Eine Trübung würde, ebenfalls aus dem benutzten Natriumphosphat herstammende, Schwefelsäure, bez. Calciumsulfat anzeigen. Das Ansäuern mit Essigsäure hat den Zweck, das Ausfallen von Baryumphosphat zu verhindern.

3. Man bereite eine Auflösung von 1 gr Calciumphosphat in etwa 6 ccm Salpetersäure und 13 ccm Wasser. Ein Theil dieser Lösung darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt werden. Eine starke weissliche Trübung zeigt einen unerlaubt hohen Gehalt an Chloriden an.

Die Fassung des Arzneibuches ist hier nicht ganz genau. Es muss Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden sein, um die Ausscheidung von gelbem Silberphosphat zu verhindern. — Ein anderer Theil der salpetersauren Lösung muss, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weissen Niederschlag geben oder vielmehr: die salpetersaure Lösung muss mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einen rein weissen Niederschlag von tertiärem Calciumphosphat geben, welches seine rein weisse Farbe durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändern darf. Kupfer, Blei, namentlich aber Eisen werden in Folge Bildung der betreffenden Sulfide dem Niederschlage eine mehr oder weniger schmutzige Färbung ertheilen. Zink würde bei dieser Prüfung sich dem Nachweise entziehen; man würde es auf-

finden können, wenn man die salpetersaure Lösung zunächst mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit fällte und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzte; ein hierbei entstehender weisser Niederschlag wäre Zinksulfid Zn S.

4. Erhitzt man 1 gr Calciumphosphat in einem Tiegel aus Platin oder Porzellan zur hellen Gluth, so soll der Glühverlust nicht mehr als 0,25 bis 0,26 gr betragen. Im Rückstande also müssten 0,74 bis 0,75 gr verbleiben. Diese Prüfung soll feststellen, dass das Präparat die Zusammensetzung

$$Ca\,H\,PO_4 + 2\,H_2\,O$$

hat. Dieses nämlich geht beim Glühen, welches vorsichtig einzuleiten und langsam zu steigern ist, in wasserfreies Calciumpyrophosphat $Ca_2\,P_2\,O_7$ über, wobei es theoretisch 26,16 Proc. Wasser verliert

$$2[Ca\,H\,PO_4 + 2\,H_2\,O] = 5\,H_2\,O + Ca_2\,P_2\,O_7$$
$$344 \qquad\qquad 90 \qquad 254$$

$$344 : 90 = 100 : x \qquad x = 26{,}16 \text{ Proc. } H_2\,O.$$

Diese Zahl ist für die Praxis auf 25 bis 26 Proc. abgerundet worden.

Anwendung. In physiologischer Beziehung ist das phosphorsaure Calcium ein nothwendiges Material zum Aufbau des thierischen Knochengerüstes und unerlässlich bei der Zellenbildung. Obgleich man den grössten Theil des eingeführten Phosphats in den Faeces wiederfindet, so hat sich dennoch sein Gebrauch bei Knochenerweichung, Rhachitis, Knochenfrakturen, bei Oxalurie mit Diarrhöe, scrophulösen Leiden, Geschwüren, Diarrhöe der Kinder in der Zahnungsperiode, allein oder mit tonischen Mitteln (besonders Eisenoxyd), in Gaben von 0,5 bis 1,0 bis 2,0 gr heilsam erwiesen.

Calcium sulfuricum ustum.

Gebrannter Gips; gebranntes Calciumsulfat; Calcaria sulfurica usta; Gypsum ustum; Plâtre cuit; Sulfate de chaux calcinée; Gypse calciné; Burnt plaster; Burnt gypsum.

Weisses Pulver, von dem 1 Theil, mit 0,5 Theilen Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erhärten muss.

Vorkommen und Nomenclatur. Calciumsulfat, d. i. schwefelsaurer Kalk, ist in der Natur weit verbreitet. Dasselbe kommt in wasserfreiem Zustande, also von der Zusammensetzung $Ca\,SO_4$, als Anhydrit, vor. Mit Wasser chemisch verbunden, bildet es den Gips (Gyps), welcher die Zusammensetzung $Ca\,SO_4 + 2\,H_2\,O$ besitzt.

Der Gips krystallisirt in monoklinischen, säulen- oder tafelförmigen Krystallen, welche häufig in Zwillingen auftreten und dann die sog. Schwalbenschwanzkrystalle bilden. Bisweilen findet sich der Gips in weit ausgedehnten Tafelablagerungen als Gipsspath (Gipsglas, Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, Selenit), ferner in parallel mit einander verbundenen, krystallinischen Fasern (Stengel-, Faser-, Seiden-, Atlasgips). Alabaster ist ein weisser, körnig krystallinischer Gips.

Der wasserhaltige Gips hat das spez. Gewicht 2,31; von Wichtigkeit ist sein Verhalten beim Erhitzen: Beim Erhitzen im Luftstrome verliert er bei 90—96° einen Theil seines Wassers. Nachdem 15% verflüchtigt sind, entweicht kein Wasser mehr, bis die Temperatur 105° ist. Von 105 bis 170° geht der Rest des Wassers fort, wobei zwischen 130 und 150° nochmals eine Periode des Stillstandes eintritt.

Der seines Wassers zum grössten Theile beraubte Gips heisst „gebrannter Gips“. Derselbe hat die Eigenschaft, beim Anrühren mit einer angemessenen Menge Wasser unter schwacher Erwärmung einen Brei zu geben, welcher unter geringer Ausdehnung (füllt daher die Gussformen sehr rein aus) nach einigen Minuten erhärtet. Diese Erhärtung hat ihren Grund hauptsächlich darin, dass beim Mischen des gebrannten Gipses mit Wasser ausser dem Hydrat $Ca\,SO_4 + 2\,H_2\,O$ sich noch eine gesättigte Lösung des letzteren bildet, welche von dem anfangs porösen Materiale aufge-

sogen wird. Durch die Ausbreitung dieser Lösung über eine grosse Oberfläche wird ein rasches Trocknen bedingt, wobei sich Gipskrystalle ausscheiden, welche die einzelnen Gipstheilchen fest mit einander verkitten. Wurde der Gips beim Brennen über 200° C. erhitzt, so giebt er beim Anrühren mit Wasser nicht mehr einen sofort erhärtenden Brei; der Gips heisst alsdann todtgebrannt. — (Todtgebrannter Gyps wird Annalin genannt.)

Zur **Darstellung** des gebrannten Gipses kann nur wasserhaltiger natürlicher Gips benutzt werden, Anhydrit giebt beim Anrühren mit Wasser keinen erhärtenden Brei.

Kleine Mengen Gips erhitzt man zum Zweck der Entwässerung in Form eines groben Pulvers unter Umrühren in flachen eisernen Kesseln, so lange eine darüber gehaltene kalte Glasscheibe beschlägt. Grössere Mengen brennt man in einem gewöhnlichen Backofen. Nachdem der Backofen geheizt ist und die Kohlen herausgenommen sind, giebt man den Gips in ungefähr taubeneigrossen Stücken auf die Sohle des Ofens, schliesst die Thür und überlässt ihn anderthalb Tage dieser Wärme. Wenn ein in das Mundloch des Ofens gehaltenes kaltes Stück Glas nicht mehr beschlägt, so ist die Entwässerung beendet. In Gipsbrennereien benutzt man Gipsöfen, welche eine den Kalköfen ähnliche Einrichtung haben. In allen Fällen ist es Aufgabe des Gipsbrenners, die Entwässerung bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken und eher wenige Procente Wasser im Gips zu lassen, als durch eine zu starke Hitze die Entwässerung vollständig zu machen, d. h. den Gips todtzubrennen. Auch der nicht völlig entwässerte Gips zeigt eine gleiche Fähigkeit, mit Wasser eine schnell erhärtende Masse zu bilden.

Handelswaare. Der gebrannte Gips kommt gepulvert oder, wie es in der Kunstsprache heisst, klargeschlagen oder gemahlen, verpackt in hölzernen Fässern, in den Handel. Die beste, für pharmazeutische Zwecke geeignetste Sorte ist der von den Bildhauern benutzte „Alabastergips“.

Eigenschaften. Der gebrannte Gips bildet ein weisses oder auch häufig ein schmutzig weisses, trocknes, amorphes Pulver, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser in einigen Minuten zu einer harten, schwer zu zerbrechenden Masse erstarrt. Der gebrannte Gips des Handels enthält in der Regel noch etwa 5 % Wasser.

Aufbewahrung. Obgleich der gebrannte Gips an der Luft nur sehr langsam Wasser anzieht, so empfiehlt es sich doch, ihn in gut schliessenden Gefässen aus Glas, Steingut oder Blech an einem trocknen Orte, am besten im Trockenschranke, aufzubewahren. Zweckmässig ist es, ihn in $^1/_1$-Pfundbüchsen von Blech einzufüllen und diese durch Umkleben von Papierstreifen zu verschliessen.

Anwendung. Das Arzneibuch nahm den gebrannten Gips nur wegen seiner häufig vorkommenden chirurgischen Verwendung bei Knochenbrüchen auf. Gebrannter Gips wird mit etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser von mittlerer Temperatur zu einem Brei angerührt und damit in circa 1 cm dicker Lage mit Hülfe eines Stückes baumwollenen Zeuges das betreffende Glied eingehüllt. Will man die Erhärtung des Gipsbreies verlangsamen, so erreicht man dies durch einen Zusatz von wenig Glycerin. Eine Mischung aus 100 gebranntem Gips, 50 Wasser und 5 Glycerin erhärtet erst nach einer Stunde dagegen beschleunigt man das Erhärten durch Zusatz von Wasserglas. Im pharmaz. Laboratorium benutzt man den Gips zum Lutiren der Apparate. Mit Mehl gemischt, auch wohl mit Anis aromatisirt, wendet man ihn als Ratten- und Mäusegift an. In den Künsten und der Technik ist seine Anwendung eine sehr ausgedehnte.

Camphora.

Kampher; Kampfer; Japan-Kampher; Camphre; Camphor.

Von *Cinnamomum Camphora.* Weisse, krystallinische, mürbe Masse oder Krystallpulver; Geruch und Geschmack stark und eigenartig. In offener Schale verdampft Kampher beim Erwärmen nach kurzer Zeit vollständig. In Wasser nur sehr wenig löslich, aber reichlich in Aether, Chloroform, Weingeist; mit der einen oder anderen der drei letzteren Flüssigkeiten besprengt, lässt sich der Kampher leicht pulvern.

Geschichtliches. Der Kampher scheint den alten Griechen und Römern nicht bekannt gewesen zu sein. Aëtius aus Amida in Mesopotamien, im 6. Jahrh. nach Chr. Arzt in Constantinopel, erwähnt in seinen Werken eine Substanz, welche für Kampher gehalten werden kann. Im 11. und 12. Jahrhundert war der Kampher in Europa bekannter und zur Zeit des Paracelsus schon sehr im Gebrauch. Seine Herstammung kannte man nicht genau, doch dürfte das zuerst nach Europa gebrachte Kampher Borneo-Kampher gewesen sein, an dessen Stelle später die jetzige Droge trat. In Deutschland wird er schon von der heil. Hildegard erwähnt. Agricola in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts beschreibt ihn (Caphura) als ein sublimirtes Erdharz. Im 18. Jahrhundert waren es die Holländer, welche den Kampherhandel an sich gerissen hatten und Europa mit Kampher versahen.

Gewinnung und **Handelssorten.** Die oberirdischen Theile des Kampherbaumes enthalten eine beträchtliche Menge eines ätherischen Oels, dessen Hauptbestandtheil, neben Terpenen und verwandten sauerstoffhaltigen Körpern, der Kampher bildet. *Cinnamomum Camphora* F. Nees et Eberm., (Laurus Camphora L, Camphora officinarum C., G., Nees, Familie der Lauraceae), Abtheilung der Persoideae-Cinnamomeae, ist ein mächtiger, bis 40 m hoher Baum mit unscheinbaren Blüthen und steifen, abwechselnd gestellten Blättern, welche oberseits stark glänzend sind.

Die Verbreitung des Kampherbaumes erstreckt sich über die Küste Ostasiens von Cochinchina bis zur Mündung des Jang-tse-Kiang, die Inseln Heinan, Formosa, die Riukiu-Inseln und über diejenigen Theile Japans, welche südlich vom 34. Breitengrade liegen. Für den europäischen Handel kommen hauptsächlich Formosa und Japan in Betracht, welche etwa gleiche Mengen Kampher liefern.

Die **Gewinnung** des Kamphers findet in Japan auf folgende Weise statt: Auf einem aus rohem Mauerwerk errichteten Feuerherd ruht eine eiserne Pfanne und auf dieser ein fassartiges hölzernes Gefäss mit durchlöchertem Boden. Im oberen Theile der Seitenwand des Fasses ist mit Lehm dampfdicht ein Bambusrohr eingekittet, um den Destillirapparat mit der Kühlvorrichtung zu verbinden. Diese besteht aus zwei hölzernen Kästen, die derartig in einander gesetzt sind, dass der innere, in welchen die Dämpfe geleitet werden, ganz von dem in den äusseren fliessenden Kühlwasser umspült wird.

Nachdem das Fass mit Kampherholzspähnen gefüllt ist, wird das Wasser in der Pfanne zum Sieden erhitzt. Der Wasserdampf streicht durch die Spähne und strömt beladen mit Kampheröldämpfen in den Kühlapparat. Hier condensiren sich die Dämpfe. Das auf dem Wasser schwimmende halbfeste und halbflüssige Gemisch von Kampher und Kampheröl wird nach beendeter Destillation abgeschöpft und durch Stroh filtrirt, wodurch der feste Theil, der Kampher, zurückgehalten wird. Das Kampheröl, früher dem ärmsten Theil der Bevölkerung als billiges Beleuchtungsmaterial dienend, wird jetzt ebenfalls nach Europa verschifft, wo es hauptsächlich auf Kampher und Safrol verarbeitet wird.

Auf Formosa wird der Kampfer nach einem ähnlichen, aber noch primitiveren Verfahren gewonnen. Die Dämpfe werden hier nicht in einem besonderen Kühlapparat, sondern einfach in irdenen Töpfen, die über den Destillirapparat gestülpt werden, condensirt.

Rohkampher. Der auf die eine oder die andere Art erhaltene Rohkampher stellt eine schmutzig weissliche oder röthliche, oft mit Rindenstückchen und Schmutztheilen verunreinigte Masse von krümeliger Beschaffenheit dar.

Der Japankampher (Tubbenkampher) enthält gewöhnlich weniger Verunreinigungen als der Formosakampher. Er kommt in sogenannten Tubben (englisch tubes) von etwa 80 Kilo Inhalt in den Handel. Diese Tubben sind von einem Mattengeflecht umgebene Holzbottiche. Der Formosakampher (Kistenkampher) wird in 50 bis 60 Kilo haltende Kisten verpackt, die mit einer dicken Bleifolie ausgeschlagen sind.

Raffinirter Kampher. Die Reinigung des Rohkamphers, das Raffiniren, wurde zuerst in Venedig, später ausschliesslich in Holland ausgeführt. Grössere Kampherraffinerien bestehen gegenwärtig ausser in Holland noch in Hamburg, London, Paris und Philadelphia. Nach dem älteren Verfahren wird der Rohkampher unter einem Zusatz von gebranntem Kalk in gläsernen Flaschen „Bombolas“ der Sublimation unterworfen, wobei auf gleichmässige, etwas über dem Schmelzpunkte des Kamphers zu haltende Temperatur geachtet werden muss. Der Kampher sublimirt an die obere Wölbung der Flasche, welche man nach beendeter Operation noch warm durch Auflegen nasser Tücher zum Springen bringt, um das Sublimat herausnehmen zu können. Die so erhaltenen Kampherkuchen sind kreisrund, auf der einen Seite concav, auf der anderen convex, in der Mitte mit einem Loche versehen und etwa 3—5 Kilo schwer.

In Philadelphia benutzt man an Stelle der Glasflaschen eiserne, auseinandernehmbare Gefässe.

Neuerdings wird auch Kampher in Pulverform dargesstellt. Man erhält denselben durch rasches Abkühlen von Kampherdämpfen vermittels kalter Luft. Kampher in Plattenform wird durch starken Druck hydraulischer Pressen aus Kampherpulver dargestellt.

Eigenschaften. Der sublimirte Kampher bildet eine farblose, durchscheinende, undeutlich krystallinische, zähe Masse. Er lässt sich mit dem Messer schneiden und zeigt dann eine glänzende Schnittfläche. Der Bruch ist faserig und bröckelig. Er fühlt sich fettig an, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, durchdringenden Geruch und einen brennend scharfen, bitterlichen und hintennach kühlenden Geschmack. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Kampher ziemlich schnell und sublimirt lebhaft beim Erwärmen. Auf Wasser geworfen gerathen Kampherstückchen in Folge des starken Verdunstens in Rotation. Die Bewegung hört jedoch auf, sobald man etwas Fett oder Oel auf das Wasser bringt.

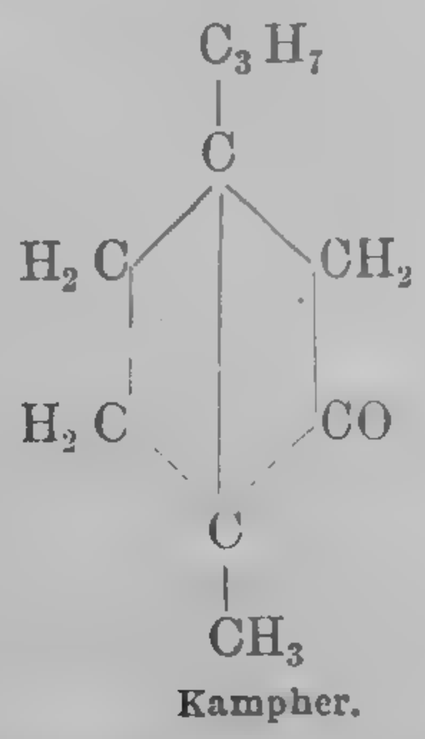
Das spezifische Gewicht des Kamphers ist = 0,992 bei 10°. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°.

Der polarisirte Lichtstrahl wird durch eine Kampherlösung nach rechts abgelenkt (Rechtskampher). Der Kampher krystallisirt aus Lösungsmitteln oder beim langsamen Sublimiren in hexagonalen Tafeln. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, in Terpenen, in ätherischen und in fetten Oelen, sowie in Essigsäure und Schwefelsäure. Seine Löslichkeit in Wasser ist nur gering (1 : 1200). Von Schwefligsäureanhydrid absorbirt der Kampher unter Verflüssigung über 300 Volumina. Diese Verbindung, die neuerdings unter dem Namen *Thiocamf* als Desinfectionsmittel empfohlen wird, lässt beim Erwärmen die schweflige Säure wieder entweichen, während unveränderter Kampher zurückbleibt. Die Eigenschaft sich zu verflüssigen zeigt der Kampher auch beim innigen Vermischen mit verschiedenen festen Substanzen wie: Chloralhydrat, Karbolsäure, Thymol, α- und β-Naphtol, Resorcin, Mono- und Tri-chloressigsäure, Pyrogallussäure und anderen.

Der Kampher findet sich ausser im Kampherbaum noch in den ätherischen Oelen anderer Pflanzen, und zwar im Rosmarinöl und Spiköl (Lallemand), im Salbeiöl (Muir) und im Lavendelöl (Dumas). Das Vorkommen im letzteren Oele bedarf jedoch noch der Bestätigung, denn neuere Versuche, Kampher aus Lavendelöl zu isoliren, waren erfolglos.

Der in dem Oele von *Matricaria Parthenium* L. (Chautard) gefundene Kampher war der dem gewöhnlichen optisch isomere Links-Kampher.

Chemie. Der zu den Terpenen $C_{10}H_{16}$ in naher Beziehung stehende Kampher hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Für seine Constitution sind verschiedene Formeln aufgestellt worden, von denen die folgende Bredt'sche[1]) Formel das chemische Verhalten des Kampfers am ungezwungensten erklärt. S. auch Olea aethera.



Kampher.

Der Kampher gehört in die Körperklasse der Ketone. Als solches ist er befähigt, mit Hydroxylamin NH_2OH sich zu verbinden und ein Oxim,

$$\underset{\text{Kampher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Hydroxylamin}}{H_2N.OH} = H_2O + \underset{\text{Kampheroxim}}{C_{10}H_{16}{=}N.OH},$$

das bei 115° schmelzende Kampheroxim $C_{10}H_{16}NOH$, zu bilden. Reducirende Mittel führen den Kampher in den dem Keton entsprechenden secundären Alkohol, das Borneol $C_{10}H_{18}O$, über, welches wiederum durch Oxydation in den Kampher zurückverwandelt werden kann. So erhält man aus Rechts-Kampher auch Rechts-Borneol, aus Links-Kampher Links-Borneol und umgekehrt:

$$\underset{\text{Kampher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Wassersoff}}{2H} = \underset{\text{Borneol}}{C_{10}H_{18}O}$$

$$\underset{\text{Borneol}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kampher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Durch Oxydation entsteht Kampher ferner aus Camphen.

$$\underset{\text{Camphen}}{C_{10}H_{16}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kampher.}}{C_{10}H_{16}O}$$

Wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid und Phosphorsäureanhydrid, lassen durch Abspaltung eines Molekūls Wasser Cymol entstehen.

$$\underset{\text{Kampher}}{C_{10}H_{16}O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Cymol.}}{C_{10}H_{14}}$$

Durch Erhitzen mit Jod wird Carvacrol $C_{10}H_{13}OH$ gebildet.

$$\underset{\text{Kampher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Jod}}{2J} = \underset{\text{Carvacrol}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{Jodwasserstoff.}}{2HJ}$$

Vom Kampher gelangt man durch Oxydation zu verschiedenen Säuren, von welchen die Kamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, die auch medicinische Anwendung gefunden hat, die wichtigste ist. Zur Darstellung werden nach Wreden (Annalen der Chemie 163, 323) 150 gr Kampher mit 2 Liter Salpetersäure von 1,27 spez. Gewicht in einem Glaskolben mit angeschmolzenem Kühlrohr auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Dämpfe in dem Rohre nur noch schwach gefärbt erscheinen, was etwa 50 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Man verdampft die Lösung, versetzt den Rückstand mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, filtrirt von dem etwa noch nicht oxydirten Kampher ab, fällt die Kamphersäure mit Salpetersäure aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

---

[1]) Annalen der Chemie 226, 261.

Die Kamphersäure bildet farblose Blättchen, die bei 178° schmelzen und sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser lösen.

Brom addirt sich leicht an Kampher unter Bildung von Kampherdibromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zerfällt diese Verbindung in Monobromkampher und Bromwasserstoff.

$$\underset{\text{Kampherdibromid}}{C_{10}H_{16}OBr_2} = \underset{\text{Monobromkampher}}{C_{10}H_{15}OBr} + \underset{\text{Bromwasserstoff.}}{HBr}$$

Camphora monobromata wird als innerliches Arzneimittel angewendet.

Das oben erwähnte Borneol (der Borneokampher) $C_{10}H_{18}O$ kommt auch fertig gebildet in der Natur vor. In den Höhlungen und Rissen des Holzes und unter der Rinde von *Dryobalanops Camphora* Colebr. (Familie der Dipterocarpeen) findet es sich als krystallinische Masse und wird als Borneokampher, Baroskampher, malayischer Kampher, oder Sumatrakampher bezeichnet.

Der Blumea- oder Ngaï-Kampher von *Blumea balsamifera* D. C., einer Composite Australiens, ist ebenfalls Borneol.

Borneol findet sich ferner als Essigester in den ätherischen Oelen von *Satureja Thymbra* und *Thymus capitatus* und neben der eben genannten Verbindung als Isovaleriansäureester sowohl im europäischen wie im japanischen Baldrianöl. Auch im Thymianöle findet sich Borneol in sehr geringer Menge als Ester einer niederen Fettsäure.

Das Borneol bildet sechsseitige Blättchen oder Tafeln und besitzt einen gewürzhaften, an Kampher und Rainfarrn erinnernden Geruch. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 206—207°, siedet bei 212° und lenkt den polarisirten Lichtstrahl, je nach seiner Herkunft, entweder nach rechts oder nach links ab.

Prüfung. Bei der eigenthümlichen Beschaffenheit des Kamphers sind Verfälschungen, die sich nicht auf den ersten Blick verrathen würden, kaum möglich.

Gepulverter Kampher, *Camphora trita*, wird dadurch hergestellt, dass man Kampherstücke mit Weingeist oder Aether besprengt und in einem porzellanenen Mörser zerreibt. Das Pulver wird nicht durch ein Sieb geschlagen. Man lässt den Weingeist oder Aether kurze Zeit abdunsten und schüttet das Pulver locker in sein Standgefäss, was hier ein dicht zu verschliessendes Glas ist. Nach einiger Zeit wird der gepulverte Kampher wieder körnig.

Der Borneokampher lässt sich ohne Zusatz von Weingeist zu Pulver verreiben.

Aufbewahrt wird der Kampher in gläsernen oder porzellanenen Gefässen mit weiten Oeffnungen, welche dicht verschlossen werden müssen. Grössere Kamphervorräthe bewahrt man am besten in Büchsen aus Weissblech oder in Kästen, welche mit Blech ausgeschlagen sind, auf. Die Kamphergefässe müssen einen kühlen Standort haben.

Anwendung. Der Kampher wirkt in kleineren Gaben beruhigend, in grösseren erregend auf das Nervensystem und erstreckt diese Wirkung besonders auf die Nerven der Respirations-, Circulations- und Geschlechtsorgane. Man giebt ihn zu 0,03 bis 0,06 bis 0,1 gr als lähmungswidriges, krampfstillendes, resorbirendes Mittel bei Krankheiten des Darmkanals, des Herzens, der Respirationsorgane, bei Nervenkrankheiten, Nymphomanie, Hautkrankheiten, gegen Opium- und Cantharidenvergiftung. Ferner zu subcutanen Injektionen, in Aether oder fettem Oele gelöst, bei Collapsus. Uebrigens ist Kampher keine absolut harmlose Substanz, im Gegentheile, es sind wiederholt Vergiftungen durch denselben beobachtet worden.

Aeusserlich wendet man ihn in typhösen, in brandigen Zuständen, gegen Speichelfluss, Rheumatismus, Nervenschmerzen etc. an. Als ein gutes Zahnschmerzmittel dient eine gesättigte Lösung des Kamphers in Aetherweingeist oder Chloroform. Häufig ist der Gebrauch, den Kampher in kleinen Stücken in Watte gehüllt gegen Zahnschmerz in das Ohr zu stecken. Zur Beseitigung rother Wangen und zur Erzeugung blasser Gesichtsfarbe tragen junge Damen bisweilen den Kampher auf der Brust.

Dispensation. Die Mischung des Kamphers mit anderen Stoffen lässt sich inniger bewerkstelligen, wenn man ihn frisch mit Weingeist zerrieben hat. Trockne Pulvermischungen mit Kampher werden unter gelindem Reiben mit dem Pistill hergestellt. Bei starkem Aufdrücken mit dem Pistill reibt sich der Kampher an Pistill und Mörserwandung an. Diese Mischungen werden in gläsernen Gefässen oder in Wachspapier dispensirt. Wird der Kampher wässerigen Mixturen zugemischt, so mischt man ihn zuerst mit 3mal soviel Arabischem Gummi, oder kommt Zucker, Traganth, Eigelb etc. zur Mixtur, mit diesen und verdünnt unter Reiben die Mischung allmählich mit Zuckersaft oder Wasser. Wird er Oel- oder Balsam-Emulsionen zugesetzt, so löst man ihn zuvor unter Schütteln und gelindem Erwärmen in den Oelen, welche emulgirt werden sollen. Ein vorzügliches Umhüllungsmittel für Kampher in wässerigen Flüssigkeiten ist kohlensaure oder gebrannte Magnesia. Viele trockne oder harte Harzstoffe macht der Kampher durch seine Gegenwart flüssig oder weich. In Mischungen mit einigen Gummiharzen und Harzen, besonders dem Stinkasant, verliert er allmählich seinen Geruch. Zu Salben wird er als Pulver mit etwas fettem Oel zerrieben. In dieser Form wird er auch den geschmolzenen, aber nicht zu heissen Pflastern zugesetzt. 8 Th. fettes Oel lösen 3 Th. Kampher.

Technische Verwendung findet der Kampfer zur Darstellung des Celluloïds (aus Schiessbaumwolle und Kampher bestehend) und zur Darstellung gewisser Sorten von rauchfreiem Schiesspulver, als Mottenmittel u. s. w.

Cantharides.

Spanische Fliegen; Pflasterkäfer; Blasenkäfer; Mouches d'Espagne; Blisting-flies; Spanish-flies.

Der möglichst wenig beschädigte Käfer *Lytta vesicatoria*, von schön glänzend grüner und besonders in der Wärme blau schillernder Farbe, 1,5 bis gegen 3 cm lang und 6 bis 8 mm breit, von starkem, unangenehmem Geruche. Beim Verbrennen dürfen 100 Th. nicht über 8 Th. Asche liefern.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Geschichtliches. Unter dem Namen *κάνθαρις* verstanden bereits die Griechen einen blasenziehenden Käfer, doch ist dies nicht Lytta vesicatoria gewesen, der erst gegen Ende des Mittelalters in medizinische Verwendung genommen wurde. Ebenso scheinen die von Plinius erwähnten, bei den Römern benutzten Käfer anderen Arten (Mylabris cichorii) angehört zu haben.

Beschreibung. *Lytta vesicatoria Fabricius* (Meloë vesicatoria L., Cantharis vesicatoria G.) ist ein Käfer aus der Familie der Meloidae. Daher ist die Bezeichnung spanische Fliege eine unrichtige, ja sogar eine doppelt unrichtige, da das Insekt zu Spanien in keinen besonderen Beziehungen steht. Dasselbe ist länglich, fast cylindrisch, hat eine Länge von 1,5 bis 2,5 cm (die Angabe des Arzneibuches ist etwas hoch gegriffen) und eine Breite von 5 bis 8 mm. Es erscheint von oben gesehen glänzend smaragdgrün oder goldgrün, nur das Abdomen ist etwas bläulich oder kupferfarben und die Beine, sowie die fadenförmigen, 11gliedrigen Fühler schwarz. Der breite, gesenkte Kopf ist fast herzförmig, am Scheitel mit einer tiefen Rinne versehen, feinpunktirt und weissgrau behaart, mit braunen, halbnierenförmigen Augen und kurzen Kieferntastern mit abgestutztem Endgliede. Das unterste Glied der Fühler ist länger als die übrigen und behaart. Das Halsschild ist schmal, vor der Mitte eckig erweitert, nach hinten verengt; das Brustschild ist fast viereckig, stärker zottig, als der

übrige Körper, mit stumpf dreieckigem Schildchen und schmaler als das langgestreckte, unterwärts dichtbehaarte, 8gliedrige Abdomen, das von den beiden oberwärts schön grünen, feingerunzelten und mit zwei feinen Längsrippen versehenen, unten braunen, biegsamen, nach hinten abgerundeten Flügeldecken bedeckt wird; die Flügel sind gross, häutig, geadert, braun. Von den sechs behaarten, schlanken Beinen haben die beiden vorderen Paare 5gliedrige, das hintere 4gliedrige Tarsen mit in zwei ungleiche Hälften gespaltenen Klauen. Das Männchen ist schmäler und reiner grün, als das Weibchen und hat Fühlhörner, die halb so lang wie der Körper sind. Das Weibchen ist gelbgrün; seine Fühler sind nur halb so lang. Ferner hat das Weibchen am unteren Ende des Schienbeines zwei Dornen (das Männchen 1) und jederseits neben dem After ein 2gliedriges Anhängsel. Das Durchschnittsgewicht beträgt 0,1 gr.

Interessant ist die **Entwickelung des Insekts.** Nach Beauregard's Untersuchungen legt das Weibchen die Eier in die Erde, wo aus ihnen eine sehr bewegliche und zum Graben geschickte Form hervorgeht, die im Boden zu den Zellen unterirdisch bauender Bienenarten zu gelangen sucht, in deren Nähe die Eier abgelegt werden, und hier, zur Larve umgebildet, den Inhalt dieser Zellen aufzehrt. Dann bohrt sich die Larve tiefer in die Erde und verbringt dort den Winter im Zustande einer Pseudonymphe, um im nächsten Sommer nach vollendeter Entwickelung hervorzukommen.

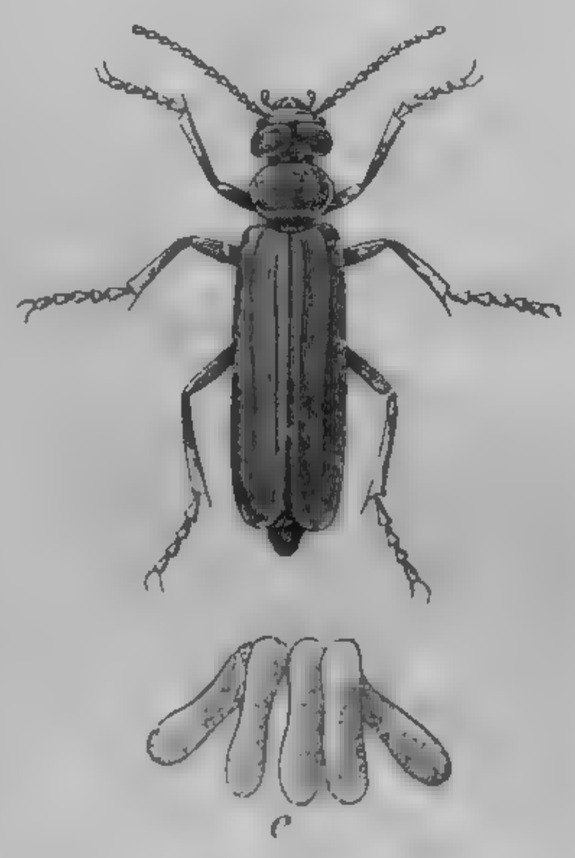


Fig. 90.
Lytta vesicatoria Fabricius.
e Eier.

Vorkommen und Einsammlung. Der Käfer findet sich durch ganz Süd- und Mitteleuropa verbreitet, wo er in wechselnden Mengen auf Oleaceen (Fraxinus, Syringa, Ligustrum), Caprifoliaceen (Sambucus, Lonicera), Acer, Populus, Larix in den Monaten Mai bis Juli vorkommt. Sehr häufig ist er in Oesterreich, Ungarn, Rumänien und im südlichen Russland, wo er in solchen Mengen vorkommt, dass man seine Gegenwart schon aus grösserer Ferne an dem eigenthümlich penetranten Geruch erkennt. In Deutschland ist er seltener und kommt meist nur strichweise vor. Die Einsammlung geschieht am besten früh Morgens, da man dann die Käfer in erstarrtem Zustande von Bäumen und Büschen abschütteln oder abklopfen und auf untergebreiteten Tüchern sammeln kann. Um sie zu tödten, schüttet man sie in eine Glasflasche mit weiter Oeffnung, übergiesst sie ungefähr auf 1 Liter ihres Volums mit circa 5,0 gr Aether, verschliesst das Gefäss dicht und stellt es an einem lauwarmen Ort 36 Stunden bei Seite. Bei dieser Behandlung behalten die Canthariden ihr schönes Aussehen. Nach der Tödtung werden sie dünn in Papierbeuteln ausgebreitet und an einem warmen Orte, dessen Temperatur 30° nicht übersteigt, über Aetzkalk oder in der Sonne getrocknet. 10 Th. frische Canthariden geben 3,9 bis 4,3 trockene. Die Hauptmasse der im Handel befindlichen kommen aus Sicilien, Spanien, Russland und Polen.

Bestandtheile. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen, ganzen Canthariden beträgt 7,5 bis 8,5 Proc., der der gepulverten 8 bis 10 Proc. Der Aschengehalt reiner sandfreier Canthariden übersteigt 6 Proc. nicht, die Forderung des Arzneibuchs, welches 8 Proc. zulässt, ist daher als eine mässige zu bezeichnen. An 90 proc. Alkohol geben lufttrockene Canthariden 15 Proc. ab. Sie enthalten ein gelbes butterartiges Fett (12 Proc.), flüssiges Oel, eine harzige Materie, einen gelben, in Schwefelkohlenstoff löslichen und einen rothen, darin unlöslichen Stoff, Essigsäure und Harnsäure und als wirksames Prinzip 0,3 bis 0,5 Proc. Cantharidin, theilweise an Alkalien gebunden. (Baudin erhielt aus guten Canthariden 1,06 Proc. Cantharidin, davon 0,72 Proc. frei und 0,32 Proc. an Alkalien gebunden, aus bereits extrahirten 0,46 Proc., davon 0,42 Proc. frei und 0,04 Proc.

gebunden. Dieterich fand nur 0,3 Proc. freies Cantharidin.) Nach Beauregard soll der Sitz desselben in den Genitalien und den Eiern sein.

Das Cantharidin $C_5H_6O_2$ stellt man dar, indem man den wässerigen Cantharidenauszug zur Trockne verdampft, den Rückstand mit heissem Weingeist erschöpft und diese Lösung zum Extrakt einengt. Letzteres zieht man mit warmem Aether aus und lässt den Auszug an der Luft verdunsten. Dem Rückstand entzieht man mit Weingeist eine gelbe Materie und trocknet das zurückbleibende Cantharidin. — Es ist farb- und geruchlos, neutral und krystallisirt in Säulen oder Blättchen des rhombischen Systems, die bei 210° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es löst sich nach Dieterich in 30000 Th. kaltem und 15000 Th. heissem Wasser, schwefelsäurehaltiges Wasser und solches, welches mit ätherischem Oel beladen ist, lösen besser. Essigsäurehydrat, concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Terpentinöl lösen es gut, fette Oele, Fette, Wachs und Harz noch besser. — Es hat den Charakter einer schwachen Säure, die mit Alkalien salzartige, sehr unbeständige Verbindungen bildet.

Prüfung. Die Prüfung hat sich neben der Feststellung des Aschengehalts, der bereits erwähnt wurde, auf die gute, äussere Beschaffenheit der Käfer zu erstrecken. Die Käfer sollen möglichst wenig beschädigt, d. h. nicht zerbrochen, was bei alter Waare leicht vorkommt, und nicht von Schmarotzern zerfressen sein. Als solche kommen verschiedene Milben, die Larven einer Motte (Tinea flavifrontella) und mehrere Käfer (Anthrenus museorum, Hoplia farinosa u. a.) vor. Dieselben können die Weichtheile der Käfer völlig zerstören, so dass an deren Stelle eine braune pulverige und natürlich unwirksame Materie vorhanden ist. (S. unter Aufbewahrung.) Ferner ist das Augenmerk darauf zu richten, dass die Canthariden nicht bereits mit Alkohol, Benzol oder Aether ev. unter Zusatz von Schwefelsäure erschöpft sind. Hat eine solche Extraktion unter Zusatz von Schwefelsäure stattgefunden, so findet man in der Asche der Canthariden eine grosse Menge von Sulfaten. Meist wird als Anhaltspunkt eine Vergleichung verschiedener Auszüge der verdächtigen Canthariden mit solchen von guten Käfern genügen. Je 5 gr zuverlässiger und verdächtiger C. werden mit Aether extrahirt. Der aus ersteren resultirende Auszug ist gelb und schwach grünlich und hinterlässt 10 Proc. eines dicklichen, grünlich gelben Extrakts, welcher Cantharidinkrystalle enthält und auf der Haut Blasen erzeugt; der aus bereits erschöpften Canthariden gewonnene Auszug ist fast farblos und hinterlässt wenig (bis 2 Proc.) braunen, fast unwirksamen Extrakts. Entscheidend ist natürlich nur die Bestimmung des Cantharidingehalts: zu diesem Zweck lässt man zur Bestimmung des Gesammt-Cantharidins nach Baudin 25,0 gr der fein gepulverten Canthariden mit 100,0 gr Chloroform und 2,0 Salzsäure eine Nacht stehen, schüttelt am nächsten Tage während 2 bis 3 Stunden öfter und filtrirt in einem bedeckten Trichter. 62 ccm des Filtrats (= 15,0 gr Canthariden) werden verdunstet, der Rückstand mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff behandelt, das Ganze auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, das Filter bei 60° getrocknet und gewogen. Für das durch den Schwefelkohlenstoff gelöste Cantharidin rechnet man 0,01 gr der gefundenen Menge hinzu. Die Bestimmung des freien, nicht an Alkalien gebundenen Cantharidins geschieht in derselben Weise, indem man die Salzsäure weglässt. Eine solche Bestimmung des Cantharidingehalts ist unter allen Umständen anzurathen, obschon das Arzneibuch darüber keine Bestimmung enthält, wie z. B. die franz. Ph., welche mindestens 0,5 Proc. verlangt.

Ferner ist vorgekommen, dass die Canthariden mit fettem Oel beschwert waren, in welchem Falle sie sanft zwischen Papier gedrückt, demselben einen Fettfleck geben. — Die Untermengung fremder Käfer unter Canthariden ist kaum anzunehmen und jedenfalls bei aufmerksamer Durchmusterung des Vorraths leicht zu entdecken. Als solche Käfer werden angeführt: Cetonia aurata L., glänzend grün, von Gestalt der bekannten Dungkäfer (Geotrupes) oder Rosskäfer, Aromia moschata, der Moschusbock, mit langen Fühlhörnern und von goldbrauner

Farbe. Lytta syriaca Panz, unter südeuropäischen Canthariden beobachtet, ist kleiner, Kopf, Brust, Hinterleib und Beine grünlich schwarz, Flügeldecken metallisch grün mit blauem Schiller oder rothblau.

Nachweis. Da Vergiftungen mit Canthariden nicht allzu selten beobachtet werden, ist wenigstens in Kürze auf den forensischen Nachweis einer solchen Vergiftung einzugehen. Das Hauptgewicht ist natürlich auf den Nachweis des Cantharidins zu legen. Als Reagens auf Cantharidin führt Eboli an, dass dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumchromat eine prächtig grüne Färbung giebt, die nach einigen Stunden trübe blattgrün wird. Besonders wichtig ist der physiologische Nachweis, indem man die gewonnene Substanz auf ihre blasenziehende Kraft prüft. 0,0006 gr sind, auf Papier gestrichen, im Stande, auf dem Saum der Unterlippe kleine Blasen zu erzeugen. Gute Anhaltspunkte gewinnt man, wenn eine Vergiftung mit Canthariden in Substanz vorliegt, durch den Nachweis der glitzernden Bruchstückchen der Flügeldecken, die noch nach 9 Monaten nachzuweisen sind. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, Theile des Darminhalts, wie vom Erbrochenen mit Alkohol zu verrühren und auf Glastafeln trocknen zu lassen. Die Partikelchen sind dann, wenn man die Platten unter wechselndem Einfallwinkel des Lichtes betrachtet, leicht zu erkennen. Oder man spannt ganze Stücke des aufgeschnittenen Darmes auf Glastafeln und lässt sie trocknen.

Die **Aufbewahrung** der Canthariden bietet keine Schwierigkeiten, wenn man sie bei 25 bis 30° so lange trocknet, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerreiben lassen und dann sofort in völlig trockne, dicht zu verstopfende Glas- oder Blechgefässe schüttet. Ebenso hat man die gepulverten Canthariden, die ganz besonders leicht schimmeln, vor dem Einbringen in das Vorrathsgefäss auszutrocknen. Um die oben erwähnten Insekten besonders wirksam fern zu halten, ist zu empfehlen, in das Vorrathsgefäss eine locker verschlossene Schachtel zu geben, die mit Baumwolle angefüllt ist, welche man mit 10 Th. Benzin und 1 Th. Schwefelkohlenstoff getränkt hat.

Das **Pulvern** der Canthariden gehört wegen ihrer grossen Giftigkeit zu den unangenehmsten Arbeiten im pharmazeutischen Laboratorium. Wenn man dasselbe vornimmt, so hat der Arbeiter eine Kappe von doppelt gelegter dichter Gaze über den Kopf zu ziehen, oder Mund und Nase mit einem vorgebundenen feuchten Schwamm, und die Augen mit einer Staubbrille zu schützen. Die Hände sind mit Handschuhen zu versehen. Wegen dieser vielen Unannehmlichkeiten wird man es vielfach vorziehen, das Pulver zu kaufen, man soll dabei aber nie ausser Acht lassen, dass dieses in viel höherem Maasse durch vorherige Extraktion minderwerthig gemacht sein kann, wie die ganzen Insekten. Obwohl die Canthariden in unzerkleinertem Zustande nicht zur Verwendung gelangen, ist es nach dem Wortlaut des Arzneibuches zweifellos, dass sie auch so vorräthig zu halten sind.

Anwendung. Die Canthariden werden hauptsächlich äusserlich in Form von Salben, Pflastern, Tinktur, Collodium als bestes hautreizendes Mittel angewandt. Sie bewirken auf der Haut eine Entzündung und in Folge derselben Exsudation einer serösen Flüssigkeit, ohne das Gefüge der Epidermis zu verändern. Innerlich giebt man die Canthariden sehr selten als Diureticum, sowie bei Leiden der Blase, Genitalien, des Mastdarms. Das Arzneibuch schreibt als grösste Einzelgabe 0,05 gr, als grösste Tagesgabe 0,15 gr vor. Bei der grossen Giftigkeit der Canthariden werden Vergiftungserscheinungen schon bei fortgesetztem äusserlichen Gebrauch, z. B. nach der Application sehr grosser Pflaster, bei Personen mit zarter Haut beobachtet. Beim Landvolk sind die Canthariden ein sehr beliebtes Mittel, um den Geschlechtstrieb der Hausthiere anzureizen, und es werden daher häufig Versuche gemacht, dieselben in der Apotheke im Handverkauf zu erlangen. Deshalb sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass der Verkauf der Canthariden und ihrer Präparate, mit Ausnahme von Pflaster und Salben, nur gegen ärztliche Verordnung gestattet ist.

Andere blasenziehende Käfer. Ausser der Lytta vesicatoria besitzen blasenziehende Eigenschaften eine grosse Anzahl anderer, meist verwandter Käfer, von denen manche nicht selten in den Handel gelangen, weniger, um als Verfälschung der Canthariden zu dienen, als zur fabrikmässigen Darstellung des

Cantharidins. Einige derselben übertreffen nach den vorliegenden Nachrichten die Canthariden weit an Cantharidingehalt. Wir führen die wichtigsten auf:

Lytta vulnerata Lec. in Nordamerika, Gigas Fabr. und violacea Bndt., die die ostindischen oder blauen Canthariden liefern, rufipes in Java, vittata Fabr. in Nordamerika, eucera Chev. in Mexico, adspersa Kluge in Argentinien, mit 0,8 bis 2,0 Proc. Cantharidin, Mylabris bifasciata (1,02 Proc. Cantharidin), lunaris, beide in Südafrika, als Capfliegen im Handel, conspicua, Cichorii Fabr. (1,016 Proc. Cantharidin) liefert mit M. Sidae Rdtb. und phalerata Maisch die chinesischen Canthariden, colligata Rdtb. und maculata Oliv. liefern die persischen Canthariden, floralis Pall., Ononidis, variabilis Deg., alle drei in Südeuropa, sind vielleicht die Canthariden des Dioscorides, cyanescens Südfrankreich, Oleae Chev. und interrupta in Algier, pustulata Billb. in Ostindien, 14 punctata in Südrussland, mit 0,49 Proc. Cantharidin. Cysteodemus armatus Lec. in Argentinien. Epicauta vittata, lemniscata und cinerea Forst. in Nordamerika, Macrobasis albida Say., atrivittata Lec., segmentata Say. in Nordamerika. Oenas afer in Spanien, Pyrota mylabrina Chev. in Nordamerika, Tergrodera erosa Lec. in Nordamerika, Priodons Barzarei Duges. Meloë majalis (1,2 Proc. Cantharidin), proscarabaeus, das bekannte alte Hundswuthmittel, endlich Arten der Gattungen Alosymus, Caballa, Sitozis, Zomitis, Henous, Lagorina, Lydas, Cerocoma, Corgna. Wahrscheinlich enthält auch das bekannte „Marienkäferchen“, Coccinella 7 punctata, Cantharidin.

Capsulae.

Kapseln; Capsules; Medizinalkapseln.

Die Kapseln sind entweder Stärkemehl- (Oblaten-) oder Leim- (Gelatine-) Kapseln. — Stärkemehlkapseln werden aus feinstem Weizenmehle und Weizenstärke in Gestalt dünner, rundlicher, in der Mitte vertiefter Blättchen hergestellt. — Leimkapseln werden aus reinster Gelatine mit oder ohne Zusatz von Glycerin oder Zucker bereitet und haben entweder die Gestalt rundlicher Hohlkörper oder paarweise übereinander geschobener, je von einer Seite geschlossener Röhrchen (Deckelkapseln).

Kapseln seien geruchlos und frei von fremdartigem Geschmacke.

Unter dem obigen Namen fasst das Arzneibuch alle jene Umhüllungen für unangenehm schmeckende Arzneistoffe zusammen, welche, mit den Arzneistoffen angefüllt, einfach hinuntergerschluckt werden. Das Arzneibuch unterscheidet jedoch zwischen Stärkemehlkapseln und Leimkapseln.

1. Stärkemehlkapseln, Capsulae amylaceae, Amylkapseln, Cachets, aus den schon früher benutzten sog. Einnehme-Oblaten hervorgegangen, wurden etwa 1873 von Limousin in Genf eingeführt, später von Fasser in Wien verbessert. Die Stärkemehlkapseln werden ähnlich den Oblaten entweder aus reiner Weizenstärke oder aus Gemischen von Weizenstärke und Weizenmehl in sog. Oblatenbäckereien gebacken. Sie sind rundliche Blättchen mit flachem Rande und centraler Vertiefung. Für gewöhnlich werden sie in drei Grössen und zwar von 2,0, 2,5 und 3,0 cm Durchmesser angefertigt. Sie dienen ausnahmslos zum Einfüllen von festen Substanzen bes. von Pulvern. Sehr voluminöse Pulver z. B. Chininsalze, Salicylsäure kann man mit Hülfe eines Pastillenstechers in trocknem Zustande etwas comprimiren und dann in die Kapseln bringen. Der Verschluss erfolgt in der Weise, dass auf die das Pulver tragende Kapselhälfte die andere, am Rande angefeuchtete Hälfte aufgedrückt wird. Verschlussapparate sind construirt worden von Limousin, Digne, Sevzik, Fasser, Vomacka u. A.

Bei dem Einkauf der Stärkemehlkapseln beachte man folgende Punkte: Sie sollen nicht stark gebläut sein, dürfen keine giftigen Bestandtheile enthalten.

(Metalle würden in der Asche aufzusuchen sein, welche nicht mehr als 1 % betragen soll.) Sie müssen ferner elastisch und frei von Bruchstücken sein und, in Wasser getaucht, sofort zu einer formlosen Masse zusammenfallen.

Vorräthige Oblatenpulver nehmen sehr bald ein unangenehmes Aussehen an.

2. Leimkapseln. Von diesen unterscheidet das Arzneibuch augenscheinlich die in der Regel schon gefüllt bezogenen ovalen Kapseln und die in den Apotheken ungefüllt vorräthig gehaltenen capsulae operculatae. Generell wäre zu betonen, dass die Leimkapseln in der Regel zur Aufnahme von Flüssigkeiten dienen, doch ist es natürlich wesentlich, dass diese letzteren nicht so beschaffen sein dürfen, dass sie ihre Gelatinehülle aufzulösen vermögen.

a) Capsulae operculatae, Deckelkapseln bestehen aus zwei in einander passenden Hälften aus steifer Gelatine. Das Füllen geschieht, indem man die unterzubringende fein gepulverte Substanz einfach in die Hälfte mit dem geringeren Durchmesser hineinschüttet und die dazu passende andere (übergreifende) Hälfte darüber schiebt. Bei lockeren Pulvern kommt man besser zum Ziel, wenn man das abgewogene Pulver auf Papier schüttet und nun mit der schlankeren Hälfte einfach auftupft. Den Deckel bestreicht man inwendig mit etwas Gummischleim, um ein Lockerwerden desselben zu verhindern. Wichtig ist natürlich, dass von der schlechtschmeckenden Arznei nichts auf die Aussenseite der Capseln gelangt.

b) Die gewöhnlichen Gelatine-Kapseln sind olivenförmige Hohlkörper, welche an einem Ende eine Oeffnung haben, die nach dem Füllen mit Gelatine verschlossen wird. Diese Kapseln werden fabrikmässig dargestellt und ausnahmslos in gefülltem Zustande bezogen. Früher bestanden sie fast nur aus Gelatine und waren daher recht starr, neuerdings macht man sie durch Zusätze von Zucker, Gummi arabicum und Glycerin etwas elastisch.

Elastische Gelatine-Kapseln stellt man her, um grössere Mengen von Arzneistoffen (Ricinusöl, Leberthran) unterzubringen. So giebt es elastische Kapseln, welche 5—10—15 gr. Ricinusöl enthalten. In Folge ihrer grossen Elasticität passen sie sich der Speiseröhre an und lassen sich trotz ihres grossen Volumens leicht hinunterschlucken. Ihre Masse besteht im Wesentlichen aus Gelatine und aus Glycerin, Zucker, Gummi arabicum.

Gelatine-Perlen, Perles, nennt man kugelrunde Gelatinekapseln von etwa Erbsengrösse, welche besonders mit Aether und mit Chininsalzen gefüllt werden.

Beim Einkauf der Capsulae operculatae achte man darauf, dass sie gut aufeinander passen, nicht zu dunkel gefärbt erscheinen, nicht nach Leim riechen und keinen unangenehmen Geschmack zeigen, ferner, dass sie sich in Wasser von 35° binnen 30 bis 45 Minuten auflösen.

Bei den in gefülltem Zustande bezogenen Kapseln beachte man die gleichen Punkte (das Aufeinanderpassen fällt natürlich weg), ferner, dass der Verschluss gut ist, denn eine einzige mangelhaft verschlossene Kapsel kann den Inhalt eines ganzen Kästchens verderben. Endlich erscheint es geboten, sich darüber Gewissheit zu verschaffen, ob der Inhalt nach seinem Gewicht und nach seinen Eigenschaften auch dem entspricht, was die Signatur besagt.

Dünndarmkapseln sind solche, welche einen Ueberzug von Keratin oder von Keratin und Schellack (Pohl-Danzig) haben. Sie sollen den Magen unverändert passiren und erst im Dünndarm zur Auflösung gelangen. Man prüfe sie, ob sie in einer Mischung von 100 ccm Wasser, von 25° 10 Tropfen Salzsäure und 0,1 gr Pepsin während 30 Minuten ungelöst bleiben.

Carbo Ligni pulveratus.

Gepulverte Holzkohle; Kohlepulver; Carbo praeparatus; Carbo purus; Carbo vegetabilis; Charbon végétal; Charcoal.

Die käufliche Meilerkohle wird in genügend geschlossenen Gefässen erhitzt, bis sie Dämpfe nicht mehr giebt, und nach dem Erkalten sogleich fein gepulvert.

Das Pulver muss schwarz sein und darf an Weingeist nichts abgeben. Auf Platinblech erhitzt, muss es bis auf eine geringe Menge Asche ohne Flamme verbrennen.

Handelssorten. Die Holzkohle ist nicht nur Medicament, sondern auch ein im Laboratorium und in den Gewerben viel benutztes Brennmaterial, weil sie rauchfrei und unter Erzeugung einer hohen Hitze verbrennt. Sie wird aus dem Holze von Eichen, Buchen und Fichten bereitet, die gewöhnliche Meilerkohle ist die durch Verkohlen von Fichtenholz gewonnene; diese letztere aber ist lockerer, brennt besser und giebt auch eine grössere Hitze als die vorerwähnten Kohlen der harten Hölzer.

Darstellung. Die Verwandlung des Holzes in Kohle geschieht durch Erhitzen und Glühen desselben unter Abschluss der atmosphärischen Luft. Dabei werden Holzessig, Theer und andere brenzliche Produkte (vergleiche Acetum pyro-lignosum S. 22 und 23) als Dämpfe ausgetrieben, und der grösste Theil des Kohlenstoffs bleibt mit etwas Wasserstoff, Sauerstoff und den Aschenbestandtheilen des Holzes als Kohle zurück.

Die älteste Methode des Kohlenbrennens oder Kohlenschwelens ist die Meilerverkohlung, nach welcher man um einen Pfahl, Quandelpfahl, 10, 20 und mehr Klaftern Holz in Scheiten zu einem Haufen von stumpfer Kegelform schichtet und den Haufen mit einer Rasen- oder Erdschicht bedeckt. Durch eine Oeffnung letzterer wird der Haufen angezündet. Damit das Feuer brennen und sich allmählich und gleichmässig in dem Haufen verbreiten kann, wird die Rasendecke bald hier bald dort geöffnet und wieder verstopft. Sobald das Rauchen des Meilers, das Schwitzen aufhört, befindet sich das Holz in Glühhitze. Man bedeckt nun den ganzen Meiler mit frischer feuchter Erde, um die Luft während der Abkühlung möglichst abzuschliessen. Diese Operation der Holzverkohlung dauert mehrere Tage. An einigen Orten wird die Verkohlung in grossen eisernen oder gemauerten Behältern vorgenommen, wobei als Nebenprodukte Holzessig und Theer gewonnen werden, doch ist die so erzielte Kohle etwas dichter und zu gewissen Operationen weniger geeignet.

Gute Holzkohlen bilden grössere, leicht zerbrechliche, feste, leichte, klingende Stücke, welche sowohl Gestalt als auch die Struktur des Holzes zeigen, wenig abschwärzen und entzündet weder einen stinkenden Geruch verbreiten, noch mit einer russenden Flamme brennen.

Eine leichte und zarte Kohle ist die Lindenholzkohle, Carbo Tiliae, ebenso die Pappelholzkohle, Carbo Populi.

Die in Frankreich als Carbo Belloci bekannte Spezialität ist Pappelholzkohle.

Darstellung des Holzkohlenpulvers. In den Apotheken hält man die Holzkohle als mittelfeines Pulver für den Handverkauf und zu Zahnpulvern, und in Form eines höchstfeinen Pulvers für den innerlichen Gebrauch oder zu Salbenmischungen vorräthig. Da eine jede gute Holzkohle, wie sie im Laboratorium zur Heizung verwendet wird, Feuchtigkeit, Ammon, Kohlensäure auf ihrer Oberfläche in verdichtetem Zustande, ausserdem in der Regel auch nicht zerstörte, bez. nicht verkohlte organische Substanzen enthält, so hat das Arzneibuch ein nochmaliges Ausglühen der Meilerkohle vorgeschrieben.

Das offizinelle Holzkohlenpulver wird dadurch hergestellt, dass man den Windofen mit faustgrossen Holzkohlen füllt und diese anzündet. Sobald sich die Kohlen in Glut befinden, bedeckt man den Ofen mit einer eisernen Stürze (Deckel). Wenn dann weder Dampf noch Rauch aus den glühenden Kohlen aufsteigen, wird entweder der Luftzug abgeschlossen oder es werden die Kohlen herausgenommen und auf kalten metallenen Platten oder kalten Steinen auseinandergelegt oder auch in irdene Töpfe, welche dicht verschlossen werden, geschichtet, damit sie verlöschen. Hierauf bläst man mittelst eines Blasebalges die Asche von ihrer Oberfläche weg und zerstösst die noch warmen Kohlen im Mörser zu einem mittelfeinen Pulver, welches ohne Verzug in gut zu verschliessenden Glasgefässen aufbewahrt wird. Durch Beuteln erhält man aus diesem mittelfeinen Kohlenpulver das höchstfeine Pulver. Zu Zahnpulvermischungen verwendet man, wie schon bemerkt ist, nur das mittelfeine Pulver.

Das Erkaltenlassen der glühenden Kohlen, das Pulvern und Beuteln derselben und das Unterbringen des Pulvers in Glasflaschen muss rasch hintereinander geschehen, weil die Kohle Feuchtigkeit, Kohlensäure, Ammon und andere Gase allmählich aus der Luft aufnimmt und auf ihrer Oberfläche verdichtet.

Aufbewahrung. Das Kohlenpulver ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, in dicht verkorkten Flaschen aufzubewahren.

Bestandtheile. Die Holzkohle ist nicht als reiner Kohlenstoff zu betrachten, denn sie enthält noch die Aschenbestandtheile des Holzes, wie Kali, Kalkerde, Kieselsäure, Phosphate etc. (siehe unter Pottasche). Ausser diesen Bestandtheilen finden sich in ihr immer noch kleine Mengen Verbindungen des Kohlenstoffs mit geringen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, und endlich die absorbirten Gase aus der atmosphärischen Luft, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammon.

Eigenschaften. Die gepulverte Holzkohle ist ein zartes schwarzes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich; durch Extrahiren mit Wasser wird ihr ein Theil, durch verdünnte Salzsäure fast die gesammte Menge der in ihr enthaltenen unorganischen Bestandtheile (Salze s. vorher) entzogen.

Die für uns wichtige Eigenschaft der Holzkohle besteht darin, dass sie in Folge der feinen Vertheilung eine grosse Oberfläche darbietet und im Stande ist, durch Flächenanziehung eine grosse Anzahl von Substanzen zu fixiren, z. B. Gase auf ihrer Oberfläche zu condensiren, Farbstoffe in sich aufzunehmen, riechende Substanzen an sich zu ziehen, ja eine Reihe gut charakterisirter chemischer Verbindungen z. B. Alkaloide an sich zu reissen. Diese Eigenschaft kommt besonders der frisch geglühten Holzkohle zu, aus welcher der bereits verdichtete Sauerstoff durch die Operation des Glühens verdrängt worden ist. Wir resumiren dahin, dass die frisch geglühte Holzkohle besonders geeignet ist, riechende, färbende u. z. Th. auch schmeckende Substanzen an sich zu ziehen.

Carbo animalis, Thierkohle, wird durch Glühen thierischer Substanzen bei Luftabschluss erhalten. Sie enthält zum Unterschiede von den pflanzlichen Kohlearten erhebliche Mengen von Stickstoffverbindungen. *Carbo ossium*. Knochenkohle, gebranntes Elfenbein, Spodium wird durch Glühen von Knochen bei Luftabschluss erhalten und enthält etwa 75 % Calciumphosphat und 10—12 % sehr fein vertheilten Kohlenstoff. Nimmt besonders färbende, weniger riechende Substanzen auf. — *Carbo sanguinis*, Blutkohle, wird durch Eintrocknen von Blut mit Kaliumcarbonat, Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser dargestellt: enthält viel feinvertheilten Kohlenstoff und zeichnet sich durch starkes Entfärbungsvermögen aus.

Wirkung. Frisch geglühte Holzkohle hat auf Grund ihrer absorbirenden Eigenschaften desinficirende Wirkung. Man benutzt sie äusserlich bei jauchenden Wunden, zu Zahnpulvern (unpraktisch wegen des Ablagerns von Kohlenstoff in den feinen Rissen), zur Bereitung von Moxen. Innerlich (in Form von Bisquits) bei abnormen Gährungsvorgängen im Magen, hier aber wenig erfolgreich, weil feuchte Kohle wenig Absorptionskraft zeigt.

Carrageen.

Irländisches Moos; Perlmoos; Caragaheen, Mousse marine perlée; Mousse d'Irlande; Goémon; Pearl moss; Irish moss.

Die höchstens handgrossen, laubartigen, in schmälere oder breitere Lappen getheilten Pflanzen *Chondrus crispus (Fucus crispus)* und *Gigartina mammillosa*. Andere Algen dürfen nur in höchst geringer Menge vorhanden sein. Mit 30 Theilen Wasser übergossen, wird das irländische Moos schlüpfrigweich und giebt damit beim Kochen einen fade schmeckenden, in der Kälte ziemlich dicken Schleim, welcher durch Jod nicht blau gefärbt wird.

Geschichtliches. Wahrscheinlich wird Carrageen in Irland als Volksheilmittel seit lange verwendet. 1831 wurde es von Todhunter in Dublin zum medizinischen Gebrauche empfohlen, wenig später gelangte es durch Graefe nach Berlin.

Abstammung und Vorkommen. Das Carrageen (fälschlich Carrageen- etc. Moos genannt) besteht aus den beiden Algen *Chondrus crispus* Lyngbye (Ch. polymorphus Lamouroux, *Fucus crispus* L., *Sphaerococcus crispus* Agardh.) und, wenn auch nur in geringerer Menge, aus *Gigartina mammillosa* J. G. Agardh. (Sphaerococcus mammillosus Agardh., Mastocarpus mammillosus Kützing), beide aus der Klasse der Rhodophyceae (Florideae), Abtheilung der Gigartineae. Beide wachsen auf Steinen (daher der irische Namen C., wörtlich Felsenmoos) an den nordischen Küsten der alten Welt von Gibraltar bis zum Nordcap und an der atlantischen Küste Nordamerikas. Chondrus crispus fehlt im Mittelmeer und in der Ostsee.

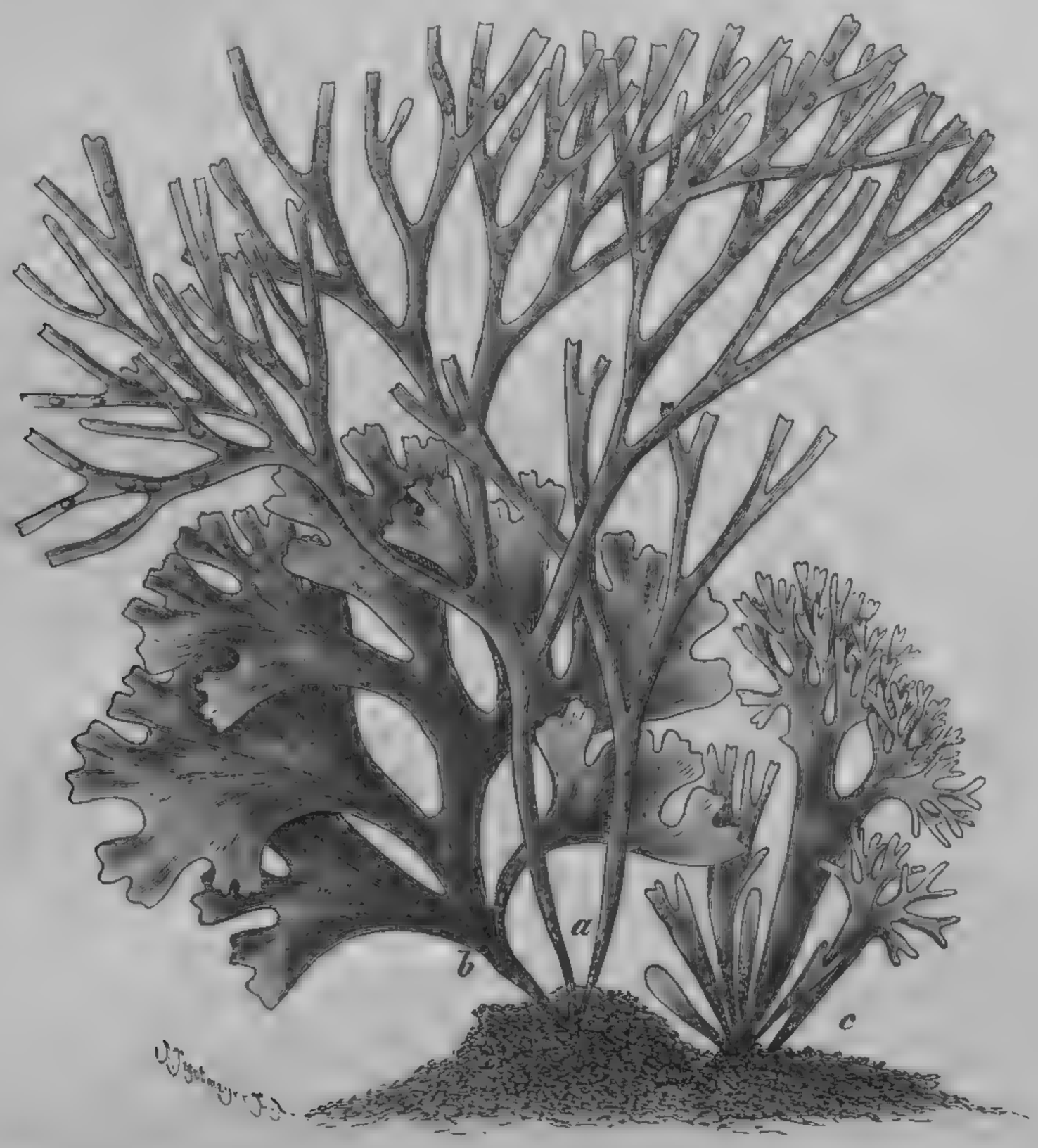


Fig. 91. Chondrus crispus Lyngbye. Die verschiedenen Formen der Pflanze. a mit Cystocarpien (nach Luerssen).

Für den europäischen Bedarf sammelt man das Carrageen meist im Norden und Nordwesten Irlands, indem man das bei Springfluthen an das Land geschwemmte auflieset oder es mit Rechen aus dem Meere zieht. Es kommt getrocknet in Ballen von 2—300 Kilo über Liverpool in den Handel. Auch Nordfrankreich liefert Carrageen, das über Havre in Ballen von 50—100 Kilo geht. Die bei weitem grösste Menge liefert die Grafschaft Plymouth an der Küste von Massachusetts.

Beschreibung. *Chondrus crispus* (Fig. 91) besitzt einen kurzen, fast cylindrischen Stiel und einen kleinen bis handgrossen knorpligen (*χόνδρος*, Knorpel) Thallus, der flach, laubartig, am Rande etwas wellig kraus, wiederholt gabelig getheilt oder nach oben fein zerschlitzt ist. Die Gestalt und Zahl dieser Lappen ist sehr wechselnd. Sie sind entweder schmal, linealisch, gespreizt, mit den äussersten Aesten durch einander geschoben, am Ende abgerundet, gestutzt oder seicht ausgerandet, oder sie sind stark verbreitert, bedecken einander zum Theil, sind an den Rändern wellig gekräuselt oder durch zahlreiche Adventivsprosse unregel-

mässig gelappt. Der Stiel ist am Grunde mit einer kleinen, am Gestein festhaftenden Haftscheibe versehen, die jedoch der Droge, da sie mit Gewalt abgerissen wird, meist fehlt. Eine Haftscheibe trägt mehrere Sprosse. Bei genauerem Durchsuchen der Droge gelingt es leicht, Exemplare mit Fortpflanzungsorganen aufzufinden. Dieselben sind doppelter Art: die Cystocarpien (Sporenfrüchte) sind das Produkt eines Geschlechtsaktes. Sie sind in Form von ovalhalbkugeligen, aus der Ebene des Thallus nur wenig hervorragenden Warzen sichtbar. Unterseits entsprechen ihnen oft flache Vertiefungen. Sie sind von einer Hülle umgeben und enthalten in grosser Anzahl zu Klümpchen zusammengehäufte Sporen. Die Tetrasporen sind die ungeschlechtlich entstandenen Fortpflanzungsorgane. Sie entstehen zu vier in einer Mutterzelle und finden sich als kleine, sich schwach vorwölbende Häufchen. Beide Organe lassen sich an geeigneten Exemplaren der Pflanze auf Querschnitten, deren Herstellung gar keine Schwierigkeiten bietet, leicht erkennen.

Gigartina mammillosa (Fig. 92) ist leicht kenntlich an den selten flach riemenförmigen, meist rinnenförmig aufgebogenen Zweigen des Thallus. Die Cystocarpien sind in stielförmigen oder zitzenförmigen, nach dem Trocknen oft umgebogenen Auswüchsen enthalten.

Die Farbe beider Algen ist im frischen Zustande schwarzroth bis grünroth durch einen Farbstoff Phycoerythrin. Durch wiederholtes Befeuchten an der Sonne werden sie gebleicht, da in der todten Pflanze der Farbstoff sich zersetzt und mit Wasser extrahirt werden kann. Man rollt sie dann in Fässern mit Wasser, wäscht gründlich aus, trocknet an der Sonne: die Farbe ist dann eine bräunlichgelbe bis weisslichgelbe. Die ursprünglich schlüpfrigweichen Pflanzen werden hierbei steif-knorplig. Beide Algen bestehen aus Zellen mit dicken, leicht verschleimenden Membranen, und schleimführendem Inhalt. Die Lumina der Zellen nehmen nach aussen rasch ab, so dass der Eindruck entsteht, als ob eine besondere „Rindenschicht“ vorhanden wäre.

Die trockne Droge ist fast geruchlos. Mit kaltem Wasser aufgequollen entwickelt sie den charakteristischen Seegeruch, der Geschmack ist schleimigfade, zuweilen etwas salzig.

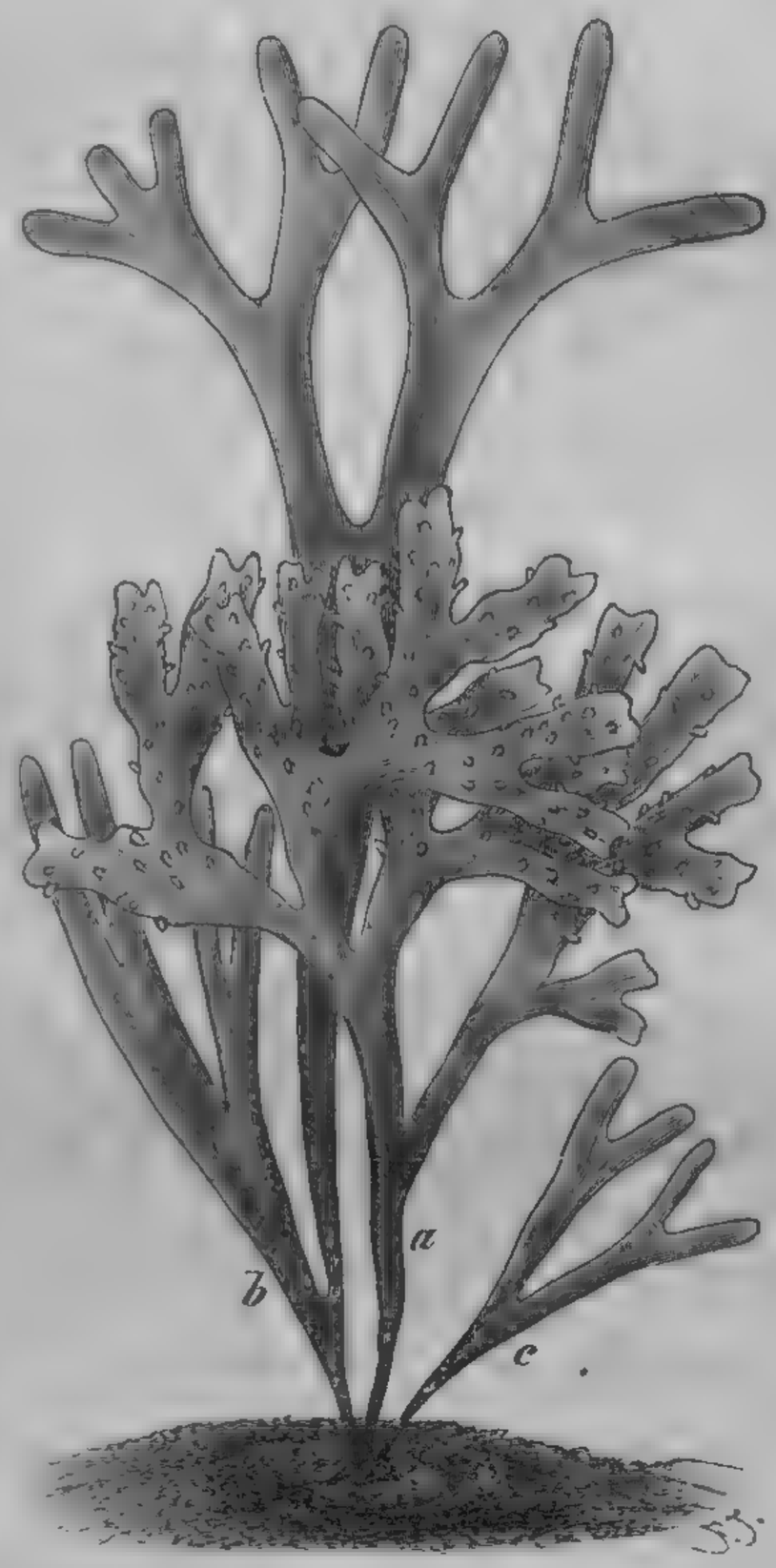


Fig. 92. Gigartina mammillosa. J. G. Agardh. Verschiedene Formen der Pflanze. a mit Cystocarpien (nach Luerssen).

Bestandtheile. Der Carrageen enthält 80 %, nach Church 55,54 % Carrageenschleim = Pararabin $C_6H_{10}O_5$. Derselbe lässt sich aus der wässerigen Lösung mit Alkohol und Bleiacetat fällen und liefert nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Mit Salpetersäure liefert er wenig Oxalsäure und reichlich Schleimsäure. Nach Giraud sind Spuren von Stickstoff darin enthalten. Den stickstoffhaltigen Schleim nannte Blondeau Goëmin. Ferner enthält das Carrageen 6,3 % Proteïnsubstanzen (nach Church 9,38 %). Jod und Brom enthält es in minimalen Mengen oder nach zahlreichen Beobachtern gar nicht,dagegen eine geringe Menge Fett, aber keine Stärke. Die Asche beträgt 14,15 % und ist reich an Sulfaten.

Prüfung. Das Arzneibuch lässt einen geringen Gehalt an anderen Algen zu. Solche, häufiger unter dem Carrageen vorkommende, sind die Florideen: *Ceramium*

rubrum Agardh., *Chondrus canaliculatus* Grev., *Gigartina acicularis* Lamour., *Gigartina pistillata* Lamour., *Laurencia pinnatifida* Lamour., die Fucacee: *Furcellaria fastigiata* Lamour. u. a. Sie sind im Aeusseren so von den Carrageenalgen verschieden, dass sie mit Leichtigkeit ausgelesen werden können. Ferner soll der Schleim sich mit Jod nicht blau färben, da das Carrageen kein Amylum enthält. Es werden aber die Wände der inneren Zellen durch Jod violett gefärbt. — Nicht selten findet sich im Handel eine besonders schön, fast weiss aussehende Sorte. Trocknet man sie besonders stark, um sie zu schneiden, so nimmt sie eine braune Farbe an. Eine solche Waare ist mit schwefliger Säure gebleicht, die nicht gehörig ausgewaschen, sich beim Erwärmen zu Schwefelsäure oxydirt. Natürlich würde eine solche Waare zu verwerfen sein. Oft ist das Carrageen mit kleinen Polypen und Blattkorallen besetzt. Sind dieselben nur in geringer Menge vorhanden, so wird das Meiste, ebenso wie fast immer vorkommende Steinchen, Schnecken und Muscheln, entfernt, wenn man die geschnittene Droge längere Zeit im Siebe rüttelt, wobei die schwereren Verunreinigungen zu Boden fallen und leicht entfernt werden können. Uebrigens ist die amerikanische Waare viel reiner wie die europäische.

Behandlung und Aufbewahrung. Wie bereits erwähnt, ist das Carrageen vor dem Zerkleinern, das durch Schneiden oder auch zweckmässig durch sanftes Zerquetschen im Mörser geschieht, scharf zu trocknen und, wie soeben angegeben, zu behandeln. Es wird in Holz- oder Blechgefässen aufbewahrt.

Anwendung. Das Carrageen dient als schleimgebendes Heilmittel im Verhältniss von 1 : 120 in Form von Dekokten oder als Gallerte 1 : 20 mit Zucker, Milch oder Wein, im ersteren Fall als reizmilderndes Mittel bei Husten etc., im zweiten Fall als schwach nährendes Mittel. Viel ausgedehnter ist die Verwendung in der Technik als bindendes Mittel für Wasserfarben, als Schlichte für Gewebe, hier und da auch zum Klären von Bier und anderen Flüssigkeiten.

Caryophylli.

Gewürznelken; Gewürznäglein; Caryophylli aromatici; Clous de girofle; Cloves.

Die nicht geöffneten Blüthen der *Eugenia caryophyllata (Caryophyllus aromatica)*. Der gerundet vierkantige, 10 bis 15 mm lange, bis 4 mm dicke, braune Fruchtknoten breitet sich in 4 Kelchlappen aus, über welche sich die 4, kugelig zusammenschliessenden, helleren Blumenblätter erheben. Auf dem Querbruche erkennt man mit der Lupe am Rande grosse Oelzellen; aus denselben ergiessen sich Tropfen des ätherischen Oeles, wenn man Längsschnitte der Gewürznelken auf Löschpapier drückt.

Gewürznelken müssen kräftig riechen und schmecken.

Geschichtliches. In ihrer Heimath sind die Gewürznelken wohl von je benutzt worden, in China dienten sie schon um den Anfang unserer Zeitrechnung als Kaumittel. In Europa sind sie ebenfalls früh bekannt geworden: zwischen 314 und 335 schenkte der Kaiser Constantin dem Bischof Silvester von Rom mit anderen Gegenständen 150 Pfund Nelken. 716 werden in einem Diplom des Frankenkönigs Chilperich Cariofilo erwähnt. In einem, ungefähr derselben Zeit angehörigen Grabe wies Flückiger in dem Inhalt einer Kapsel Gewürznelken nach. Die h. Hildegard (1098—1179) giebt für Caryophylli die deutsche Bezeichnung Nelchin. Die Einsammlung beschrieb zuerst Ludovico de Barthema 1504.

Abstammung und Heimath. *Eugenia caryophyllata Thunberg* (Fig. 93) (Caryophyllus aromaticus, nicht aromatica L.), der Familie der Myrtaceen angehörend, ist ein bis 12 m hoher Baum mit dichter immergrüner Laubkrone. Die Blätter sind paarweise gegenständig, über 12 cm lang, eiförmig. Der Blüthenstand

zeigt meist drei Paare abwechselnd gegenständiger, ungleich vierkantiger Zweige; jeder derselben trägt 3 Blüthen, von denen die beiden Seitenblüthen die mittlere meist überragen.

Der sehr regelmässig aufgebaute Blüthenstand bildet danach eine dreifach dreigabelige, endständige Trugdolde. Die einzelne Blüthe zeigt ein dunkelrothes, fleischiges, gerundet vierkantiges, 1,5—2 cm langes Receptaculum mit 4 kurzen, lederigen, dreieckigen Kelchlappen und 4 weisse, beinahe kreisrunde concave Blumenblätter zwischen den Kelchlappen eingefügt. Die Blumenblätter und die sehr zahlreichen Staubfäden stehen auf dem Rande eines quadratischen Walles, dessen nach innen gerundete Vertiefung den Fuss der spitz zulaufenden Griffelsäule bildet. Dicht unter den Kelchlappen liegen im Receptaculum die 2 Fächer des Fruchtknotens; ihre Scheidewand fällt in die kürzere Diagonale des spitz rhombischen Querschnittes. In der Frucht (Mutternelken, *Anthophylli*) gelangt nur 1 Fach mit meist nur einem Samen zur Ausbildung. Dieselbe stellt eine harte, bis 2,5 cm lange, höchstens halb so dicke, in den kurzen Stiel verschmälerte Beere von mehr grauer als brauner Farbe dar, deren Scheitel vom Griffel und den gegen denselben hereingebogenen Kelchblättern getrennt ist; man sammelt diese Mutternelken kurz vor der Reife. Der reife Samen zeigt ein cylindrisches, aufrechtes Würzelchen, an welchem die dicken Kotyledonen schildförmig angeheftet sind.

Der Gewürznelkenbaum ist ursprünglich heimisch auf den 5 eigentlichen Molukken (Batschan, Makkian, Mortier, Tidore, Ternate) und den südlichen Philippinen (Mindanao, La Paragua und Samar). Man hat ihn durch die Kultur weiter verbreitet. In den Handel gelangen die Nelken von den kleinen Uliasser Inseln: Nusalaut, Saparua und Haruka, sowie von Amboina, ferner in grösster Menge von Sansibar, Pemba und Penang. Man pflanzt den Baum am liebsten mit jungen aus den Nelkengärten entnommenen Pflanzen fort, da die aus den Mutternelken gezogenen weniger ertragreich sein sollen. Die gepflückten Nelken trocknet man auf Hürden unter Palmenblättern, da sie direkt in der Sonne getrocknet schwarz und unansehnlich werden.

Fig. 93. Eugenia caryophyllata Thunb. (nach Baillon).

Handelssorten. Die Handelswaare wird von den, wie oben angegeben, behandelten, noch geschlossenen Blüthen gebildet, deren Blumenblätter oberhalb des Kelches einen kleinen kugelförmigen Körper bilden.

Man unterscheidet folgende Sorten:

Ostindische, Molukken-, Amboina-, englische Compagnie-Nelken. Hell, reich an ätherischem Oel, die beste Waare. Sie kommen in Ballen von Packtuch oder in Fässern von 50—75 kg in den Handel.

Afrikanische oder Sansibar-Nelken, von etwas dunklerer Farbe mit hellem Köpfchen, den ostindischen fast gleichwerthig. Sie kommen in doppelten Mattensäcken von ca. 75 kg in den Handel. Bilden augenblicklich die Hauptmasse.

Amerikanische oder Antillen-Nelken finden sich fast nur im französischen Handel. Die schlechteste Sorte von geringem Oelgehalt.

Beschreibung. Die Angaben des Arzneibuches und das bei Beschreibung der Blüthe des Baumes Angeführte werden zur Charakterisirung der äusseren Erscheinung ausreichen. Die Bezeichnung Oelzellen des Arzneibuches ist keine dem Sachverhalt genau entsprechende, wie wir sehen werden. Die vorgeschriebene Probe, den Längsschnitt auf Löschpapier aufzudrücken, hat den Zweck, nachzuweisen, dass gute, nicht zu alte Nelken vorliegen. Natürlich ergiessen sich die Tropfen ätherischen Oeles nicht, wenn man den Längsschnitt auf das Papier

drückt, wie das Arzneibuch sagt, sondern sie treten aus, weil man die Oelbehälter durch den Schnitt öffnet, und wenn man dann auf Löschpapier drückt, entsteht ein Oelfleck.

Da die Nelken nicht so sehr als Arzneimittel, wie vielmehr als Gewürz Verwendung finden, so ist eine Kenntniss ihres anatomischen Baues für den Apotheker nothwendig, da Untersuchungen derselben im pulverförmigen Zustande auf Verfälschungen nicht selten verlangt werden.

Ein Querschnitt durch das Receptaculum zeigt eine kleinzellige (Fig. 94) Epidermis mit starker (0,015 mm) Cuticula. Daran schliesst sich ein Parenchym, dessen Zellen zuerst radial gestreckt, später isodiametrisch werden und endlich ein lockeres Gewebe mit grossen Lücken bilden. In der äusseren Partie dieses Parenchyms liegt ein eirunder mehrfacher Kreis der schizogenen Oelbehälter, in der Mitte ungefähr ein Kreis von etwa 30 kleinen Gefässbündeln, die einzelne, verhältnissmässig grosse, stark verdickte Bastzellen enthalten. Von den die Gefässbündel begrenzenden Parenchymzellen sind viele zu Drusen enthaltenden Kammerfasern ausgebildet. — Nach innen wird das Parenchym von einem Gefässbündelring abgeschlossen, dessen einzelne Bündel den beschriebenen äusseren ähnlich zusammengesetzt sind. Das Centrum wird von einem Mark eingenommen, dessen Zellen ebenfalls häufig Drusen von oxalsaurem Kalk enthalten. Die Kelchzipfel und Blumenblätter haben fast denselben Bau. Für die Gewürznelken sind die stark cuticularisirten Epidermen, die Oelräume, die Krystalldrusen und die allerdings nicht leicht aufzufindenden Pollenkörner charakteristisch.

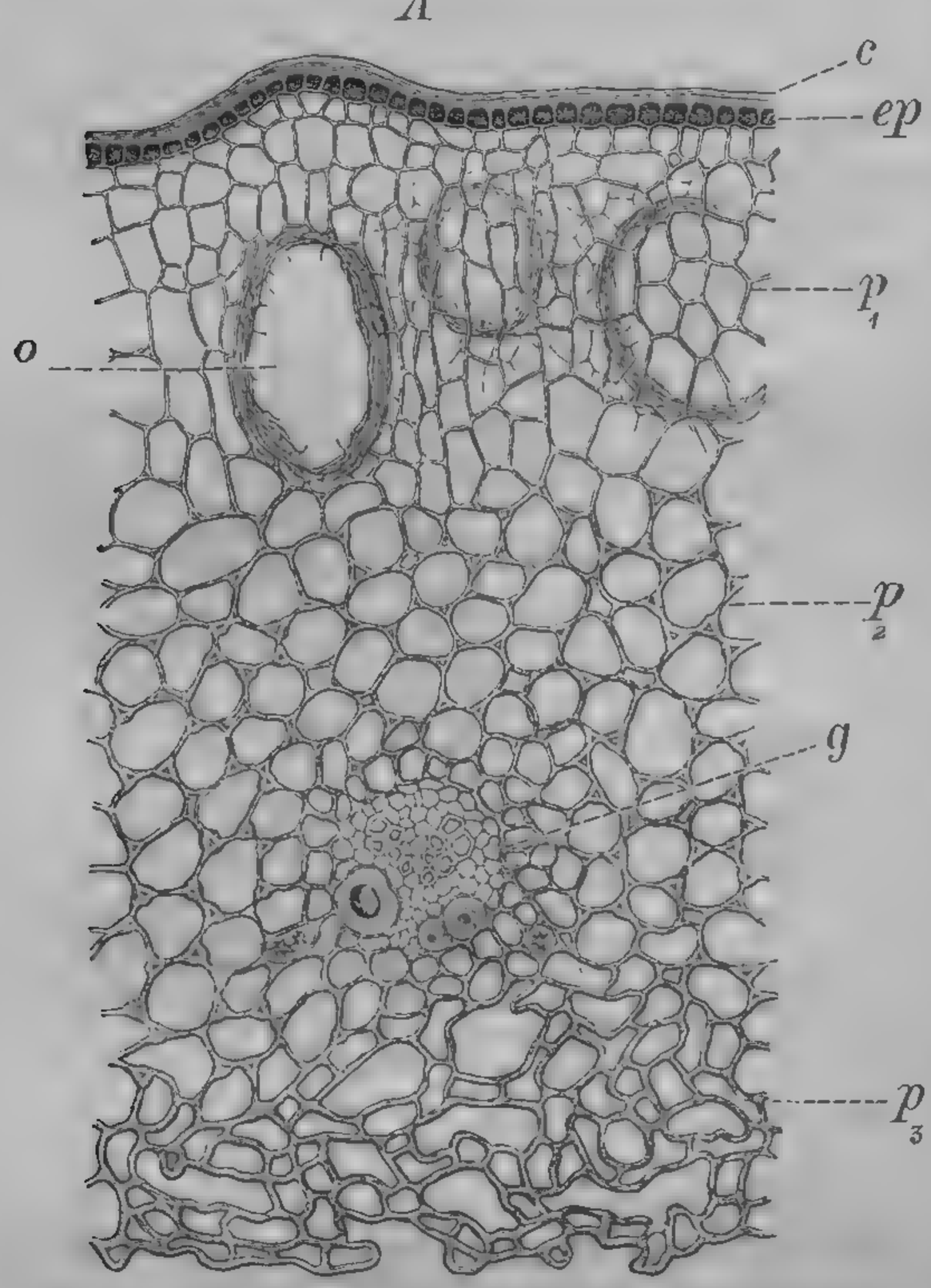


Fig. 94. Querschnitt durch den Unterkelch der Gewürznelke. ep Oberhaut mit Cuticula. c, p1, p2, p3 die verschiedenen Parenchymzellen. o Oeldrüsen, theilweise von Parenchym bedeckt. g Gefässbündel mit 3 derbwandigen Bastfasern und 3 Oxalatdrusen (nach Moeller).

Bestandtheile. Die Gewürznelken enthalten 4—5, höchstens 6 % Asche, alkoholisches Extrakt 32—50 %, ätherisches Oel 9—21 % (nach Schimmel und Co.: Amboina 19 %, Bourbon 18 %, Sansibar 17,5 %). Nach Koenig: Wasser 16,39 %, stickstoffhaltige Substanz 5,99 %, ätherisches Oel 16,98 %, Fett 6,20 %, Zucker 1,32 %, sonstige stickstofffreie Substanz 37,72 %, Holzfaser 10,56 %, Asche 4,84 %. Chas F. Kramer fand 13,0 % Gerbstoff.

Untersuchung. In unzerkleinertem Zustand sind Verfälschungen der Nelken selten, man hat welche aus Thon und Holz gearbeitet und mit Nelkenöl präparirt, beobachtet. Häufiger kommt es vor, dass ihnen ein Theil des ätherischen Oeles entzogen ist und dass man ihnen dann durch Abreiben mit fettem Oel ein gutes Aussehen gegeben hat. Den besten Aufschluss gewährt in einem solchen Fall natürlich die Bestimmung des ätherischen Oeles. Hager empfiehlt, die Nelken mit destillirtem Wasser von 15—20° einige Mal durchzuschütteln und dann ruhig stehen zu lassen. Die guten Nelken sinken zu Boden oder schwimmen senkrecht an der Oberfläche des Wassers, die schlechten wagerecht. Sind deren mehr als 8 % vorhanden, so ist die Waare zu beanstanden. Um zu entscheiden, ob solche verdächtigen Nelken taube oder bereits extrahirte sind,

macht man die Extraktbestimmung (Hager, Handbuch d. pharm. Praxis, Ergänzungsband pag. 221, 222). Taube Nelken geben 7—10 % Extrakt, bereits extrahirte 2—5 %. — Schwieriger ist der Nachweis einer Verfälschung der gepulverten Nelken. Es kommen hierbei fast ausschliesslich gepulverte Nelkensticle (Stipites seu festucae Caryophyllorum) und Mutternelken (Anthophylli) in Betracht. Da beide bedeutend weniger ätherisches Oel enthalten, als die Caryophylli, so giebt eine Bestimmung desselben willkommene Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Nelkenpulvers. Eine positive Entscheidung vermag aber natürlich nur die mikroskopische Untersuchung zu bringen. Die Nelkenstiele sind charakterisirt: 1. durch Steinzellen von unregelmässiger Gestalt, 2. durch Treppengefässe (die Nelken haben nur Spiralgefässe), 3. durch Bastfasern, die 0,4 mm lang, bis 0,035 mm dick, viel grösser, wie die der Nelken sind.

Die Mutternelken sind charakterisirt: 1. durch knorrige Steinzellen, 2. durch das charakteristische Gewebe der Kotyledonen mit zahlreichen Stärkekörnern. Steinzellen und Stärkekörner fehlen den Nelken gänzlich. Ausserdem sollen zur Verfälschung des Nelkenpulvers: fremde Mehle, die man durch das Mikroskop, ebenfalls durch den Stärkegehalt nachweist, und Brotrinde vorkommen. Die mikroskopische Untersuchung nimmt man 1. unter Wasser vor, wobei Amylum zu erkennen sein würde und 2. nachdem man zur Aufhellung einen Theil des Pulvers 24 Stunden mit Chloralhydratlösung (8 Th. und 5 Th. Wasser) behandelt hat. (Moeller, Mikroskopie der Nahrungs etc.-mittel.)

Aufbewahrungsgefässe für die ganzen Gewürznelken sind Glasgefässe oder weniger passend Gefässe aus verzinntem Eisenblech. Gepulverte Gewürznelken werden nur in Glasgefässen bewahrt. In Blechgefässen veranlasst die gegenwärtige Nelkensäure eine Verunreinigung mit Metalloxyd. Gefässe aus Zinkblech dürfen gar nicht als Aufbewahrungsgefässe für Substanzen, welche freie Säuren enthalten, verwendet werden.

Anwendung. Die Gewürznelken sind ein stark gewürzhaftes, daneben mild adstringirendes Mittel. Man giebt 0,25—0,5 als Pulver oder Infusum. Stärkere Gaben (1,0 bis 3,0) beschweren den Magen. Sie sind ein Bestandtheil der Tinctura aromatica. Bekannt ist ihre Verwendung als Gewürz und Schutzmittel gegen Mückenstiche.

Catechu.

Katechu; Catechu nigrum; Terra japonica; Extractum seu Succus Catechu; Pegu-Catechu; Cachou; Terre du Japon; Black Catechu; Cutch.

Gambir; Catechu pallidum; Extractum Uncariae; Gutta Gambir; Katagamba; Terra japonica; Gambir-Catechu; Cachou clair; Pale catechu.

In Indien sowohl aus den Blättern von *Uncaria (Ourouparia) Gambir*, als auch aus dem Holze der *Acacia Catechu* dargestelltes Extrakt.

Bräunliche, innen hellere, zerreibliche Masse oder durch und durch dunkelbraune, bisweilen löcherige, grossmuschelig brechende Blöcke. Mit Glycerin angerieben, erscheint Katechu bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch. Katechu schmeckt zusammenziehend bitterlich, zuletzt süsslich. Die stark verdünnte, weingeistige Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine grüne Farbe an.

Die beim Kochen von 20 Th. Katechu mit 200 Th. Weingeist etwa zurückbleibenden eingemischten Pflanzentheile dürfen, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 3 Th. betragen.

20 Th. Katechu geben mit 200 Th. siedendem Wasser eine braunrothe, nicht recht klare, blaues Lackmuspapier röthende Flüssigkeit.

Giesst man diese von dem Rückstande ab, so lässt sie in der Kälte einen reichlichen braunen Absatz fallen. Das Gewicht jenes Rückstandes darf, nachdem er bei 100° getrocknet, 3 Th. nicht übersteigen.

100 Th. Katechu dürfen höchstens 6 Th. Asche hinterlassen.

Das Arzneibuch fasst, wie die Pharm. Germ. II., unter dem Namen Catechu zwei verschiedene Substanzen zusammen: Catechu im engeren Sinne von Acacia Catechu Willd. (Mimosaceae) und Gambir von Uncaria Gambir Roxb. (Rubiaceae).

Fig. 95. Acacia Catechu Willd. (nach Luerssen).

Geschichtliches. Der Name „Catechu" ist das hindostanische „Kate-chu" Baumsaft; „Gambir" oder „Gatta Gambir" stammt wahrscheinlich von Katta Kámbu", welches in der Tamilsprache Catechu bedeutet. Beide werden in ganz Südasien theilweise als Ersatz der Arecanuss beim Betelkauen seit Alters her benutzt. Catechu lässt sich mit Sicherheit zuerst 1514 als „Cacho" in der Litteratur nachweisen, 1563 bei Garcia de Orta als „Cate". 1641 ist es in Deutschland bekannt. Ursprünglich hielt man es wie auch Gambir für eine mineralische Substanz und nannte es „Terra japonica". In grösserer Menge gelangte es erst seit dem Anfang dieses Jahrhunderts in den Handel. — Gambir ist erst später bekannt geworden, wahrscheinlich hat man

aber anfänglich beide Substanzen nicht auseinandergehalten; die ersten bestimmten Nachrichten über Gambir stammen aus dem Jahre 1780.

Abstammung und Gewinnung. *Acacia Catechu* Willd. (Mimosa Catechu L. fil. M. Sundra Roxb.) (Fig. 95) Bis 10 m hoher Baum mit bis 30 cm langen, doppeltgefiederten Blättern, deren Blattstiele unterhalb des ersten Fiederpaares und ebenso unterhalb der obersten Fiedern Drüsen tragen. Die jüngeren Aeste haben unterhalb der Blätter paarige Stacheln. Die Blüthen bilden fingerlange, walzenförmige Aehren, welche zu 1—3 in Laubblattachseln stehen. Heimisch in Ost- und Hinterindien und auf Ceylon.

Acacia Suma Kurz (Mimosa Suma Roxb.) durch stärkere Dornen, reicher gefiederte Blätter und weissere Rinde ausgezeichnet. Ebenfalls heimisch in Ostindien (Bengalen, Mysore, Gujerat) und im östlichen Theile des tropischen Afrika.

Beide Arten enthalten reichlich Catechin und man stellt aus ihnen in Indien durch Auskochen des zerkleinerten, dunkelrothen Kernholzes das eigentliche Catechu dar.

Das Catechin scheidet sich zuweilen in Spalten des Holzes aus und bildet in Indien als Khersal oder Khaisar einen Handelsartikel. (Dymock, Pharmacographia indica II 559.)

Fig. 96. Uncaria Gambir Roxb. (nach Baillon).

Zum Auskochen bedient man sich irdener Töpfe, „Gharrahs“, die zu mehreren auf einem gemauerten Herde stehen. Der concentrirte Auszug wird dann in anderen Gefässen weiter eingedampft, bis er beim Erkalten erstarrt, worauf man ihn in Thonformen, auf Matten u. s. w. füllt und hier von Luft und Sonne völlig austrocknen lässt. In Blöcke geformt, hüllt man dann das Catechu häufig in die grossen Blätter des Dipterocarpus tuberculatus Roxb., verpackt es in Säcke, Kisten oder Matten und versendet es. — Die Hauptmasse des Catechu kommt aus Pegu in Hinterindien (Hafen Rangun), in geringerer Menge liefern es die Küste von Coromandel, Bengalen und Ceylon.

Uncaria Gambir Roxburgh. (Ourouparia Gambir Aubl., Nauclea Gambir Hunter) Familie der Rubiaceen, Abth. der Cinchoneae (Fig. 96) Vermittels der in Ranken umgewandelten Blüthenstiele hoch kletternder Strauch, mit derben, eirunden, ganzrandigen gegenständigen Blättern, zu denen gekreuzt sich in gleicher Höhe zuweilen 2 hinfällige Deck-

blättchen finden. Aus den Blattwinkeln brechen kurze, gegliederte einzelne Blüthenstiele mit 4 Deckblättchen vor, die ein kugliges Köpfchen von zahlreichen rothen Blümchen tragen. Steril bleibende Stiele sind zu haken- bis fast kreisförmig gekrümmten Ranken umgewandelt. Heimisch in Hinterindien, besonders an der Strasse von Malacca und auf Ceylon. (Nach neuen Untersuchungen von Trimen ist die Pflanze von Ceylon mit U. Gambir nicht identisch, er unterscheidet sie als U. dasyneura, var. Thwaites.) In grosser Menge angebaut auf den holländischen Inseln des Riouw-Lingga-Archipels zwischen Singapore und Sumatra. Die Fabrikation ruht gegenwärtig grossentheils in den Händen eingewanderter Chinesen.

Auch andere Arten, wie Nauclea acida Hunter mit weissen Blüthen und Nauclea aculeata L. finden Verwendung.

Drei bis vier Mal im Jahre werden die jüngeren Triebe und Blätter der Gambirsträucher abgebrochen und an Ort und Stelle ausgekocht. Man bedient sich dazu flacher, gusseiserner Pfannen, auf die man mit Lehm ein grosses Stück Baumrinde festkittet. Sobald das Wasser in der Pfanne siedet, füllt man den Rindencylinder mit Blättern, nimmt sie nach einer Stunde heraus und drückt sie auf einer Rinne aus Rinde aus, so dass der Saft in die Pfanne zurückfliesst. Nachdem sie noch einmal in dieser Weise extrahirt sind, dienen die Blätter u. s. w. als Dünger in den Pfefferpflanzungen. Nachdem der Saft in den Pfannen Sirupsconsistenz erlangt hat, schöpft man ihn in Eimer, in denen er bis zur Abkühlung umgerührt wird, giesst ihn dann in Holzkästen, in denen er erstarrt, worauf man ihn meist in würfelförmige Stücke schneidet, die man im Schatten trocknet. Die Gambirsträucher werden vom 2.—15. Jahre ausgenutzt. Der Exporthafen für Gambir ist Singapore. — (Flückiger, Pharmakognosie.)

Handelssorten und Eigenschaften.

1. Catechu von Acacia.

a) Pegu- oder Bombay-Catechu ist eine an der Oberfläche spröde, undurchsichtige Masse, die zuweilen im Innern noch weich und dann dünn ausgezogen, etwas durchscheinend ist. Trockenes Catechu bricht grossmuschelig glänzend, scharfkantig oder etwas körnig, es ist von schwarzbrauner, stellenweise röthlicher oder leberartiger Farbe. Entweder ist die Masse dicht oder etwas löcherig und von zahlreichen Bruchstücken von Blättern durchsetzt. Geruchlos und von wenig bitterem, zusammenziehendem Geschmack. Kommt in kleinen, 8 cm grossen Kuchen oder grösseren Blöcken vor.

b) Bengalen-Catechu bildet länglich runde oder unregelmässig vierseitige, ungefähr 8 cm lange, 5 cm breite, 3—4 cm dicke, rauhe, erdig anzufühlende, schmutzig-graubraune Klumpen. Im Bruche sind sie mit kastanienbraunen, wachsglänzenden und helleren Streifen durchsetzt.

c) Catechu aus dem Norden Indien's. Bruchstücke grösserer Massen, die der Form nach in einem runden Gefäss geformt waren. Porös, von erdigem Aussehen und hellbrauner Farbe. (Flückiger and Hanbury, Pharmakographie.) Zuweilen kommen auch andere Sorten vor. So beschreibt Flückiger:

d) Catechu von Naini tal im südlichen Kumaon von weisslicher Farbe, dem oben erwähnten Khersal ähnlich (Flückiger, Pharmakognosie).

e) Catechu von Malacca, bildet quadratische Tafeln von 54 mm Grundfläche und 3 mm Dicke, aussen braun, innen hellzimmtfarben.

2. Gambir von Uncaria wird in Indien in sehr vielen Formen und Sorten: Täfelchen, Scheiben, Würfeln, Zeltchen fabricirt, von denen aber die meisten im Lande selbst, als Zusatz zum Betelhappen (s. Verwendung) benutzt werden. In den Handel, theilweise in sehr grossen Mengen, gelangen die folgenden:

a) Gambir aus Calcutta in 100 kg schweren oblongen Blöcken, die mit Sägespähnen bestreut und in Matten eingenäht sind. Auf dem Bruch matt, heller und dunkler braun marmorirt (Arch. d. Pharm. 1879). Aus Singapore kommt ebenfalls Gambir in Blöcken in den Handel.

b) Gambir in Würfeln, häufigste Sorte. Die Würfel haben 3 cm. Breite, aussen matt rothbraun, von körniger Oberfläche oder mit Eindrücken eines Gewebes, im Innern hell gelblich.

3. Catechu aus den Samen der Areca Catechu L., Palmencatechu. Obschon dieses Extrakt zu den vom Arzneibuch aufgenommenen Sorten nicht gehört, auch chemisch davon durchaus verschieden ist, so sei es doch erwähnt, da man zuweilen in Abrede gestellt hat, dass ein solches Extrakt überhaupt gegenwärtig aus der Arecanuss dargestellt wird. Früher kam es in 2 Sorten: Cuttacamboo und Cashcuttie vor und ist nach Lewin (über Areca Catechu, Chavica Betle u. s. w.) auch gegenwärtig noch im Gebrauch, wird aber nicht exportirt.

Bestandtheile. Die genannten Acacia- und Uncariaarten enthalten als wesentlichsten Bestandtheil Catechin (Catechusäure, Tanningensäure), das ausserdem auch wahrscheinlich im Pterocarpus-Kino, in der Asperula odorata L., im Mahagoniholz, nicht aber in den Samen der Arecapalme vorkommt. Die Zusammensetzung des Catechin ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt und die Zahl der vorhandenen Formeln eine recht erhebliche. Nach Rochleder ist es das Phloroglucid des Aescylalkohols, er giebt ihm die Formel $C_{13}H_{12}O_5$. Liebermann und Tauchert geben ihm auf Grund ihrer Studien der Acetylderivate die Formel $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$. Etti stellt auf Grund der Thatsachen, dass Catechin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Brenzcatechin und Phloroglucin liefert, dass ferner Catechin die Reaktionen von Brenzcatechin, wie Phloroglucin zeigt, ebenso mit Bezugnahme auf die Zusammensetzung der Anhydride der Azoverbindung die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ ($C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O$) auf und glaubt, dass Catechin aus 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Brenzcatechin unter Austritt von $2H_2O$, welche gebunden bleiben, entstanden wäre:

$$(2C_6H_6O_3 + C_6H_6O_2 = C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O).$$

Das Catechin stellt man am einfachsten aus dem Gambir dar, welches die grösste Ausbeute liefert, indem man das zerriebene Gambir 24 Stunden lang mit 3 Th. kaltem Wasser behandelt und den Rückstand wiederholt mit Wasser auskocht. Aus den heiss filtrirten Auszügen scheidet es sich beim Erkalten als bräunliche, körnige Masse ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem Wasser unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt.

Das reine Catechin krystallisirt in feinen, an den Enden zugespitzten, meistens büschelig vereinigten Nadeln, rascher ausgeschieden bildet es eine weisse, leichte, seidenglänzende, blättrige Masse. Schmelzpunkt 217°. Löslich in 1133 Th. Wasser von 17°, in 3 Th. siedendem Wasser, in 5—6 Th. kaltem und 2—3 Th. kochendem Weingeist und in 7—8 Th. kochendem Aether. Ferner löslich in Essigsäure. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Schwefelsäure gefällt. Ferner wird es durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt.

Eisenchlorid färbt es chromgrün und giebt allmählich einen bräunlichen Niederschlag, Quecksilberoxydul- und Oxydlösungen weiss oder schmutzigweiss, Chlorgoldlösung rothbraun. In einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak ein brauner Niederschlag. Eine frisch bereitete Catechinlösung wird auf Zusatz von oxydfreier Eisenvitriollösung anfangs nicht veränderт, bald aber grün gefärbt. Setzt man der ungefärbten Mischung eine Spur eines Alkaliacetates oder kohlensaures Calcium oder Brunnenwasser zu, so genügt die schwach alkalische Reaktion dieser Substanzen, die Mischung violett zu färben, ätzende oder kohlensaure Alkalien verwandeln dieselbe in roth.

Wässeriges Catechin färbt sich an der Luft in einigen Stunden citronengelb, beim Kochen dunkelroth; nach Neubauer beruht diese Veränderung auf der Bildung von Catechugerbsäure, die nach Flückiger auch entsteht, wenn Catechin auf 160° erhitzt wird. Nach Löwe entsteht sie auch beim Erhitzen von Catechin mit Wasser bei 110° im Rohre, sowie sehr rasch beim Erhitzen von Catechin mit Bleihydroxyd, ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Diese Säure ist im Catechu und Gambir ebenfalls enthalten und also als ein Zersetzungsprodukt des Catechins aufzufassen. Zu ihrer Darstellung erschöpft man nach Löwe das Catechu mit kaltem Wasser, wobei Catechin ungelöst bleibt, verdampft die filtrirte Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, concentrirt die Auszüge zur Sirupsconsistenz, versetzt nach dem Erkalten so lange mit wasserfreiem Aether, bis kein Niederschlag von Oxycatechuretin, Catechuretinhydrat, Japoninsäure und Mimotanniretin mehr entsteht, trennt die ätherische Flüssigkeit ab, entfernt den Aether durch Abdestilliren und Abdunsten im dunklen Vacuum, löst den Rückstand in nicht zu viel warmem Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus und bringt sie im Exsiccator zur Trockne.

Die Catechugerbsäure bildet eine rothgelbe glänzende, rissige, durchsichtige, gummiartige Masse, die langsam, aber reichlich in Wasser sich mit hellgelber Farbe löst, dann sauer reagirt und adstringirend schmeckt. Sie wird durch Leimlösung, Brechweinstein, Eisenchlorid (grünlichbraun), Bleiacetat und andere Metallsalze gefällt. Löwe giebt ihr die Formel $C_{15} H_{14} O_6$, Rochleder $C_{13} H_{12} O_5$, letzterer hält sie für isomer, vielleicht polymer mit dem Catechin.

Neben den beiden genannten Stoffen enthält das Catechu noch einige andere Stoffe, die theils während der Vegetation, theils während der Fabrikation entstehen.

Catechuretin entsteht, wenn Catechin anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, als zimmtfarbener Niederschlag, ohne dass zugleich Zucker entsteht. Nach Kraut und v. Delden hat es die Formel $C_{12} H_{10} O_4$, nach Rochleder dieselbe Formel wie Catechin.

Oxycatechuretin $C_{14} H_{12} O_6$ (Löwe), Catechuretinhydrat.

Japoninsäure $C_{12} H_{12} O_5$ (Löwe), **Mimotanniretin** $C_{13} H_{10} O_5 + \frac{1}{2} H_2 O$ (Löwe), **Quercetin.**

Der Aschengehalt von Gambir und Catechu steigt bei reiner Waare sicher nicht über 6 %, so dass die Forderung des Arzneibuches in dieser Beziehung leicht zu erfüllen ist; gute Sorten Catechu geben nach Trimble nicht leicht über 2,3 % und Gambir nicht über 4,7 % Asche; wo höhere Zahlen vorkommen, können dieselben einer unsorgfältigen Darstellung oder in extremen Fällen (14, 17, 18—60 %) einer absichtlichen Verfälschung mit einer leichten Erde zugeschrieben werden.

Der Hauptunterschied zwischen Catechu und Gambir besteht darin, dass wahrscheinlich in Folge der bei der Bereitung angewandten grösseren Sorgfalt bei Gambir der Gehalt an Catechin ein verhältnissmässig grösserer ist, als beim Catechu, bei dem, wie man annimmt, in Folge stärkerer Erhitzung bei der Darstellung ein Theil des Catechin's in Catechugerbsäure übergeführt ist.

Nach Trimble enthielten je 3 Sorten beider Drogen:

	Catechu			Gambir		
	1	2	3	1	2	3
Catechin	2,80	1,70	10,70	12,64	7,76	19,76
Catechugerbsäure	31,94	33,54	25,50	33,34	47,18	45,90
Summe der adstringirenden Bestandtheile	34,74	35,24	36,20	45,98	54,94	65,66
Schleim	27,40	29,01	20,50	10,13	15,20	16,05
Asche	2,29	2,27	2,10	4,74	3,37	3,50
Feuchtigkeit	12,50	12,20	15,36	10,33	11,03	9,90
Unwirksame Substanz	23,07	21,28	25,84	28,82	15,46	4,89

und, wie man sieht, ist, auch abgesehen vom Catechin, die absolute Menge der adstringirenden Bestandtheile eine sehr wesentlich grössere, wie beim Catechu.

Prüfung. Das Arzneibuch unterscheidet zwischen: bräunlichen, innen helleren, zerreiblichen Massen und bisweilen löcherigen, grossmuschelig brechenden Blöcken; das erstere passt hauptsächlich auf den am häufigsten vorkommenden „Würfel-Gambir“, das zweite auf „Pegu-Catechu“.

1. „Mit Glycerin angerieben erscheint Katechu bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch.“ Diese Prüfung hat den Zweck nachzuweisen, dass die Droge in reichem Maasse krystallinisches Catechin enthält. Stellt man den Versuch genau nach Vorschrift des Arzneibuches an, d. h. reibt man im Mörser an, wozu z. B. beim Pegu-Katechu ein ziemlicher Druck gehört, so ist es sehr wahrscheinlich, dass man die feinen Krystallnadeln des Catechin bis zur Unkenntlichkeit mit zerreibt und dass man dann eines Polarisationsmikroskops benöthigt, um die krystallinische Struktur der Bruchstücke zu erkennen. Besser verfährt man, wenn man ein Stück der Droge zerschlägt und

aus dem Innern von einer möglichst hellen Stelle eine Kleinigkeit abschabt und untersucht oder noch besser, wenn man ein möglichst helles Stück des Innern mit wenig Wasser übergiesst, erweichen lässt und nun untersucht. Die Forderung des Arzneibuches ist eine zu strenge, denn, wie aus den oben mitgetheilten Analysen hervorgeht, enthält auch gutes Gambir neben dem Catechin noch viele andere Bestandtheile. Am meisten Garantie, eine reichliche Menge von Krystallen zu finden, hat man, wie gesagt, an möglichst hellen Stellen. Von anderen Bestandtheilen fallen bei der mikroskopischen Untersuchung Pflanzentheile und Krystalle von oxalsaurem Kalk in Einzelkrystallen und in Drusen auf, die man natürlich mit den Catechinnadeln nicht verwechseln darf. — Im Allgemeinen wird helles Gambir dieser Forderung am besten entsprechen. (Pegu-Catechu der bekannten, mit Blättern durchsetzten Sorte liess fast keine Nadeln erkennen.)

2. Prüfung des Verhaltens gegen Ferrichlorid. 3 Tropfen der für die Prüfung sub 3 angefertigten Lösung werden mit 10 ccm Weingeist und einigen Tropfen Eisenchloridlösung gemischt. Die grünliche Färbung deutet auf Catechin und Catechugerbsäure in gleicher Weise; bei Anwendung concentrirter Lösung entsteht bei Catechin eine chromgrüne Färbung und allmählich ein bräunlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Alkalien purpurn wird. Die durch Catechugerbsäure entstehende Färbung wird als grünlich braun beschrieben.

3. Der nächsten Probe, die verlangt, dass 85 % in Alkohol löslich sein sollen, dürfte nichts hinzuzufügen sein.

4. Auflösung ebenfalls zu 85 % in siedendem Wasser; die saure Reaktion hat ihren Grund im Gehalt an Catechugerbsäure.

5. Die Aschenbestimmung nimmt man am besten vor, indem man 1 bis 1,5 Catechu mit Platindraht umwickelt, in der Spitze der Flamme verbrennt und die weisse oder wenig graue Asche wägt (s. auch bei „Bestandtheile“).

Für die Werthbestimmung des Catechu ist die Löwenthal'sche Methode (s. bei Acid. tannic.) vorgeschlagen; zur Bestimmung des Catechins hat man vorher die Catechugerbsäure mit Hautpulver zu entfernen.

Anwendung. In Asien (besonders China) wird Catechu und Gambir von jeher zum Betelkauen benutzt, wobei beide ganz oder z. Th. die Arecanuss vertreten; man wickelt ein Stück Arecanuss und Gambir oder Catechu in ein mit Aetzkalk bestrichenes Betelblatt, das nun gekaut wird. (Lewin, Ueber Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen, 1889.)

Medicinisch wird es nur noch selten verwendet: man giebt es als Adstringens in Substanz, als Extrakt oder Tinktur bei Dysenterie, gegen Blutungen, äusserlich in Zahntinkturen und Mundwässern.

Technisch wird es in der Färberei und als Mittel gegen Kesselstein vielfach benutzt.

Das bekannte Hustenmittel Cachou aus gereinigtem Succ. Liquiritiae hat seinen Namen daher, dass man demselben in manchen Sorten (Cachou de Bologne) Catechu zusetzt.

Cera alba.

Weisses Wachs; Cire blanche; Virgin or white wax.

Das gebleichte Bienenwachs, bei etwa 64° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend.

Mischt man 2 Theile Weingeist mit 7 Theilen Wasser, lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, und wirft weisses Wachs hinein, so schwebe letzteres in der Flüssigkeit

oder bleibe doch in der Mitte schweben, wenn durch Wasserzusatz das spez. Gewicht des verdünnten Weingeistes auf 0,966 bis 0,970 gebracht ist.

Weisses Wachs zeigt, vom Farbstoff abgesehen, im Wesentlichen die chemischen Eigenschaften des gelben Wachses.

Es darf nicht stark ranzig riechen.

Zum Bleichen des gelben Bienenwachses bedient man sich verschiedener Methoden. Bei der Rasenbleiche wird das geschmolzene Wachs in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen und so in die Form von Fäden oder dünnen Bändern gebracht und unter öfterem Benetzen mit Wasser, häufig unter Anwendung von Terpentinöl, den Sonnenstrahlen ausgesetzt; bei der chemischen Bleiche behandelt man das Wachs mit schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Chlorkalk oder im geschmolzenen Zustande mit Kaliumpermanganat oder Kohle. Es kommt meist in dünnen runden Tafeln oder Scheiben in den Handel.

Den Schmelzpunkt des weisses Wachses giebt das Arzneibuch übereinstimmend mit dem des gelben Wachses zu 64° an, wogegen das spez. Gewicht höher angegeben wird. Es ist nämlich durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass das spez. Gew. des Wachses bei der Rasenbleiche um circa 0,02 steigt und dieser Thatsache trägt das Arzneibuch mit seiner Angabe Rechnung. Dagegen machte Dieterich auf Grund verschiedener Untersuchungen darauf aufmerksam, dass mit Kohle und Kaliumpermanganat gebleichtes Wachs ein bis zu 0,03 niedrigeres spez. Gew. zeigt, als das ursprüngliche gelbe Wachs. Ferner ist es hier und da gebräuchlich, einem mit Chlor gebleichten Wachs, da es bröcklich ist, einen Zusatz von 5 % Talg[1]) zu machen, der aber das spez. Gew. ebenfalls herabdrückt. Auf Grund besonders der Dieterich'schen Untersuchungen wird man sagen können, dass ein sonst einwandfreies, weisses Wachs, wenn das spez. Gew. auch um ein Geringes unter 0,966 sinkt, nicht nothwendig verfälscht sein muss. — Dagegen ist die andere vom Arzneibuch festgesetzte Grenze 0,970 als durchaus richtig zu betrachten, und ein darüber hinausgehendes weisses Wachs durchaus zu beanstanden. Es liegt nur eine Angabe vor, nach der ein angeblich reines weisses Wachs ein höheres spez. Gew. zeigte. Die Pharm. Germ. II. normirte das spez. Gew. auf 0,965—0,975.

Die Wachsbleicher sollen dem Wachs, um ihm grössere Weisse zu geben, zuweilen Weinstein, Alaun, Arsenik (?), Bleiweiss, Schwerspath oder Gips zusetzen. Diese Verfälschungen würden beim Schmelzen des Wachses im Reagircylinder sichtbar werden.

Der Geruch soll nicht stark ranzig sein, wogegen die Ph. G. ed. II einen ranzigen Geruch gar nicht zuliess. Diese Ermässigung der Ansprüche ist ganz gerechtfertigt, da das durch Rasenbleiche gewonnene Wachs, welches das Arzneibuch offenbar besonders im Auge hat, unter allen Umständen etwas ranzig sein wird.

Die **Anwendung** ist dieselbe, wie beim gelben Wachs, doch wird es seines schöneren Aussehens wegen für manche Zwecke vorgezogen, obgleich sich dies bisweilen nicht rechtfertigen lässt.

---

[1]) Ein solcher Talgzusatz, vor dem Bleichen gemacht, soll auch den Bleichprozess beschleunigen.

Cera flava.

Gelbes Wachs; Bienenwachs; Cera citrina; Cire jaune; Yellow wax.

Eine gelbe Masse, welche in der Kälte mit körniger, matter, nicht krystallinischer Oberfläche bricht und bei 63 bis 64° zu einer klaren, angenehm riechenden, röthlichgelben Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Erkalten zeigt sich gelbes Wachs unter dem Mikroskope verworren krystallinisch.

Lässt man Weingeist, mit 3 Theilen Wasser verdünnt, bei 15° stehen, bis die Luftblasen verschwunden sind, so muss sich ein Stückchen gelbes Wachs in der Mitte schwebend erhalten oder doch zum Schweben gelangen, wenn das spez. Gewicht der Flüssigkeit durch Zutröpfeln von Wasser oder verdünntem Weingeiste auf 0,962 bis 0,966 gebracht ist.

In siedendem Weingeiste löst sich gelbes Wachs mehr oder minder bis auf einen gelben Rückstand auf, von dem 1 Theil in 10 Theilen erwärmtem Chloroform völlig löslich ist. Beim Erkalten der klar abgegossenen, heissen, weingeistigen Lösung scheidet sich ein weisser Krystallbrei aus; die nach mehrstündiger Abkühlung auf 15° davon abfiltrirte, fast farblose Flüssigkeit darf durch Wasser nur schwach opalisirend getrübt werden und blaues Lackmuspapier nicht oder doch nur sehr schwach röthen.

Wird 1 g gelbes Wachs mit 10 ccm Wasser und 3 g Natriumcarbonat eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt, so muss sich beim Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden, und darf letztere nur opalisirend trübe erscheinen.

Herkommen und Gewinnung. Unter dem Namen „Wachs“ verstand man ursprünglich lediglich das von den Honigbienen producirte Bienenwachs. Allmählich gelangte man dazu, mit dem Namen Wachs auch andere Substanzen zu bezeichnen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften: Schmelzbarkeit, Brennbarkeit, Plasticität, Klebkraft, Mischbarkeit mit anderen Stoffen etc. dem Bienenwachse ähnlich sich verhielten und daher an dessen Stelle benutzt werden konnten. Solche Substanzen finden sich im Thierreich, Pflanzenreich, sogar im Mineralreich. Eine chemische Definition des Begriffes Wachs existirt nicht; die ihren physikalischen Eigenschaften nach als Wachs bezeichneten Substanzen sind bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung sehr häufig stark verschieden.

Obschon das Arzneibuch es nicht ausdrücklich sagt, ist es zweifellos, dass unter Cera flava, das von der Honigbiene, Apis mellifica L. erzeugte Wachs zu verstehen ist. Dasselbe ist ein Verdauungsprodukt der geschlechtslosen Arbeitsbienen, welches sie auf den Wachshäuten ihrer schuppigen Hinterleibsringe abscheiden und zum Aufbau der aus den bekannten Zellen bestehenden „Waben“ benutzen. Die Waben, die im „Stocke“ senkrecht stehen, werden an die Wand des Stockes mit dem harzartigen, in Weingeist löslichen „Vorwachs“ (propolis) befestigt. Im Herbst werden die Stöcke von den Bienenwirthen (Imker oder Zeidler) gezeidelt, indem man den grössten Theil der Waben herausnimmt. Nach Entfernung des Honigs (durch Auslaufenlassen, Auspressen oder Centrifugiren) werden die Waben in Wasser geschmolzen, wobei sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen und das Wachs sich an der Oberfläche des Wassers

sammelt. Bevor es in den Handel kommt, wird es gewöhnlich noch einmal umgeschmolzen.

Wachs wird in fast allen europäischen Ländern producirt und ausserdem aus Amerika, Afrika und Ostindien eingeführt. Diese aussereuropäischen Wachssorten werden wohl meist von anderen Bienenarten geliefert, doch wurde *Apis mellifica* 1675 nach Nordamerika gebracht und hat sich dort sehr eingebürgert, ebenso ist sie in vielen Gegenden Brasiliens zu finden. Wir führen einige fremde Honigbienen an: *Apis fasciata* in Aegypten, *Apis unicolor* Latr. auf Isle de France und Madagascar (soll grünen Honig geben), *Apis pallida* in Südamerika und Westindien. Das Wachs kommt in dicken, runden Broten in den Handel, die ihre Form den zum Ausschmelzen des Wachses benutzten Schüsseln verdanken.

Vielfach deckt der Apotheker seinen Bedarf an Wachs aus der Umgegend seines Ortes, von wo ihm dasselbe von kleinen Imkern zugetragen wird. Wenn man bei solcher Art des Bezuges auch verhältnissmässig sicher vor Verfälschungen ist, so soll man doch nicht vergessen, dass auch in diesen Kreisen die Intelligenz reissende Fortschritte macht. Nie aber versäume man, ein gekauftes Brot durchzuschlagen, denn manches alte Hufeisen hat im Innern eines Wachsbrotes seinem Besitzer den letzten werthbringenden Dienst geleistet.

Beschreibung. Das Bienenwachs ist, von der Nahrung des Insektes abhängig, von heller oder dunkler gelber Farbe. Ein besonders helles Wachs (Jungfernwachs) stammt von jungen Stöcken, es ist von schmutzig weisslichgelber Farbe. Afrikanische und amerikanische Sorten sind oft braun, indische graubraun; sie lassen sich schwer bleichen. Der Geruch ist angenehm honigartig, der Geschmack ist schwach balsamisch, beim Kauen darf es nicht an den Zähnen haften (mit Harz verfälschtes klebt leicht an). In der Kälte ist es spröde, auf dem Bruch körnig, es nimmt dann leicht einen Kreidestrich an (was bei Talgzusatz nicht der Fall ist.) Durch die Wärme der Hand erweicht es und wird knetbar. Löslich in Chloroform, Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen. Weingeistfreier Aether löst nur die Hälfte des Gewichtes des Wachses auf, Benzol oder Petroleumbenzin lösen bei 15° höchstens 27 % des Wachses, der Rückstand ist weisslich. Die Lösung in 20 Th. Benzin, gleichen Theilen Benzol und 90 % Alkohol, und in Chloroform lässt nach dem Verdunsten krystallinische Struktur des Wachses erkennen. Nach Long entstehen, wenn man einen Tropfen einer Chloroformlösung des Wachses unter dem Deckgläschen verdunsten lässt, feine federartige Krystallnadeln, die sich zu hantelförmigen Aggregaten an einander legen. Ein Zusatz von 20 % Paraffin zum Wachs scheint die Krystallbildung ganz zu verhindern, bei Gegenwart von Talg sind dessen charakteristische Krystalle zu erkennen.

Chemische Zusammensetzung. Das Wachs ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Seine wesentlichen Bestandtheile sind: freie Cerotinsäure (sog. Cerin) $C_{27}H_{54}O_2$ zu 20—25 %. Dieselbe bildet den in heissem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Antheil des Wachses. Ferner Palmitinsäure-Myricyläther (sog. Myricin) $C_{16}H_{31}.O_2.C_{30}H_{61}$ zu etwa 70—75 %, der in Alkohol unlösliche Antheil, und etwa 5 % Ceroleïn, welches in kaltem Alkohol gelöst bleibt und dem Bienenwachse den fettigen Charakter verleiht. Die Formel des Ceroleïns ist nicht sichergestellt. Ausserdem enthält es Farbstoffe von nicht näher bekannter Zusammensetzung.

Prüfung. 1. Bestimmung des Schmelzpunktes. Das Arzneibuch schreibt einen Schmelzpunkt von 63—64° vor, bei welcher Temperatur das Wachs zu einer klaren u. s. w Flüssigkeit schmilzt. Wir wollen hier gleich anführen, dass damit offenbar gesagt sein soll, dass bei der genannten Temperatur die Schmelzung vollendet sein soll und darauf aufmerksam machen, dass auch niedrigere Schmelzpunkte als die genannten beobachtet sind (62—62,5° Schödler, 61,5—62° Payen), wobei allerdings die angewandte Methode und die Art und Weise, ob der Anfang oder die Beendigung des Schmelzprozesses als Norm genommen sind, zu berücksichtigen sind.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man in ein auf die Hälfte seiner Länge verjüngtes und am verjüngten Ende zugeschmolzenes Glasrohr 2—3 Tropfen des

geschmolzenen Wachses, sammelt sie durch Neigen unmittelbar über der Verengungsstelle, wie bei *a* und lässt sodann vollständig erkalten. (Fig. 96). Man lässt sodann das Röhrchen mehrere Tage liegen, da die Fette und Wachsarten ihren normalen Schmelzpunkt erst nach längerer Zeit wieder erlangen, stellt dann das Röhrchen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, in welches man zugleich einen Thermometer eintaucht und erwärmt mit einer kleinen Flamme langsam, bis das Tröpfchen herabzufliessen beginnt. („Anfangspunkt des Schmelzens.") Der herabfliessende, noch trübe Tropfen nimmt dann die Form in *b* an. Man erwärmt nun weiter, bis er völlig durchsichtig ist und notirt diese Temperatur („Endpunkt des Schmelzens"). Im Allgemeinen hat die Bestimmung wenig Werth. Hager fand bei einem Zusatz bis zu 13 % Talg den Schmelzpunkt bei 63°.

2. Bestimmung des spez. Gew. Das spez. Gew. setzt das Arzneibuch auf 0,962—0,966 fest und giebt eine genaue Anweisung zu dem von Hager zuerst angegebenen Verfahren. Da es hierbei auf sehr genaues Einhalten der Vorschrift ankommt, so fügen wir derselben noch folgendes hinzu:

Es ist genau auf die Einhaltung der Temperatur von 15° zu achten, ferner darauf, dass alle Luftbläschen aus der Mischung des Weingeistes mit Wasser verschwunden sind. Es ist zu empfehlen, die einmal hergestellte, genau passende Mischung von Weingeist und Wasser in einem natürlich gut verschlossenen Gefässe für spätere Fälle aufzubewahren. Natürlich hat man sich dann aber vor Wiederholung der Bestimmung zu überzeugen, dass die Mischung auch wirklich das richtige spez. Gewicht noch besitzt. Ferner ist die Herstellung eines Wachsstückchens nothwendig, das in seinem Innern keinerlei Luftbläschen enthält. Hager giebt zur Herstellung der am besten zu verwendenden „Wachsperlen" folgende Vorschrift: Am Rande einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches, mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, nähert aber das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes soviel wie möglich, weil ein Herabfallen aus grösserer Höhe ein Einschliessen von Luft in die Perle mit sich führen könnte. Bevor man die Bestimmung ausführt, lässt man die Perlen 24 Stunden liegen, da frisch geschmolzenes und wieder erstarrtes Wachs ein zu grosses Volumen hat. Diese Bestimmung des spez. Gew. ist sehr wichtig, da die meisten Verfälschungen dasselbe merkbar beeinflussen; so fand Hager, dass ein Gemisch aus gleichen Th. Wachs und Paraffin 0,916—0,919, gleiche Th. Wachs und Harz 0,973—0,976, 2 Th. Wachs und 1 Th. Ceresin 0,942—0,943 ergeben. Trotzdem wird man die vom Arzneibuch gezogenen Grenzen etwas eng finden müssen, da geringe Abweichungen auch bei sehr reinem Wachs, besonders aussereuropäischem vorkommen; so fand Hager für afrikanisches Wachs 0,960, für brasilianisches 0,980, das Wachs aus jungen Bienenstöcken soll bis 0,945 herabgehen. (Die Ph. G. ed. II hatte 0,955—0,967).

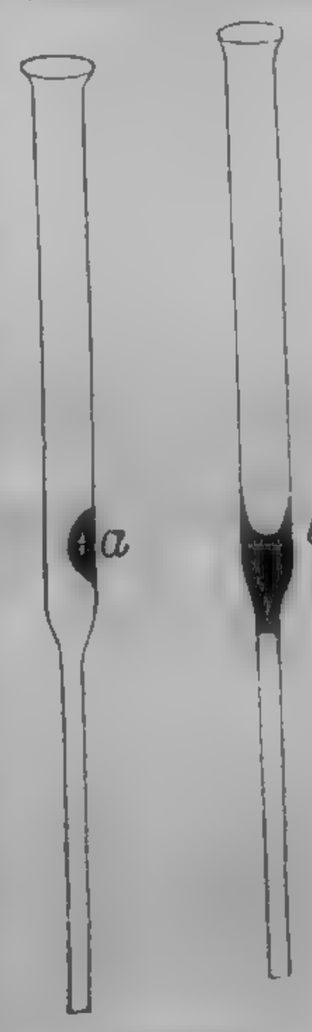


Fig. 96.

3. Kalter Alkohol löst fast nichts aus dem Wachs, kochender dagegen die gesammte Cerotinsäure und etwas Myricin, das übrigens bei anhaltendem Kochen ebenfalls in Lösung geht. Der Rückstand, das Myricin, ist im Verhältniss 1 : 10 in erwärmtem Chloroform völlig löslich. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet sich die Cerotinsäure wieder so vollständig in feinen Nadeln ab, dass Wasser in dem alkoholischen Filtrate nur ein schwaches Opalisiren hervorruft. Diese Probe hält nur ein völlig reines Bienenwachs aus.

4. Der letzten, vom Arzneibuch vorgeschriebenen Probe (Kochen mit Natriumcarbonat) ist bezüglich der Fassung nichts hinzuzufügen. Sie hat die Nachweisung von Stearinsäure, Pflanzenwachs und Talg zum Zweck, entbehrt aber der absoluten Zuverlässigkeit.

Ausser den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Proben seien noch folgende angeführt:

Am meisten ausschlaggebend für die Beurtheilung der Reinheit eines Wachses (gelb oder weiss) ist die Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verhältnisszahl nach Köttstorffer-Hübl.

Man löst 3—4 gr Wachs in 25 ccm Alkohol von 95 Proc., titrirt unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge und erfährt die für die Sättigung der freien Säuren nothwendige Menge Kalihydrat. Alsdann giebt man weitere 20 ccm der nämlichen Lauge hinzu, verseift unter Erwärmen und titrirt den Ueberschuss von Kalihydrat mit $^1/_2$ normaler Salzsäure zurück. Die zuletzt verbrauchten ccm Kalilauge dienen zur Zersetzung (Verseifung) der vorhandenen Ester.

Die für 1 gr Wachs zur Sättigung der freien Säure verbrauchten Milligramme KOH nennt man die Säurezahl, die zur Zerlegung der Ester in 1 gr Wachs verbrauchten Milligramme KOH sind die Esterzahl (Säurezahl + Esterzahl = Verseifungszahl). Für reines Wachs wurden bisher gefunden:

Säurezahl 19—21
Esterzahl 73—76.

Wichtig ist für die Beurtheilung des Wachses noch die Berechnung des Verhältnisses der Säurezahl zur Esterzahl, die sog. Verhältnisszahl, z. B.

19—21 : 73—76 = 1 : x.

Dieses Verhältniss schwankt bei reinem Wachse zwischen 1 : 3,6 und 1 : 3,8.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, ändert ein Zusatz der in Frage kommenden Verfälschungsmittel mindestens eine dieser Daten, meist alle zusammen.

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältniss-zahl	Verseifungs-zahl
Gelbes Bienenwachs	20	75	3,75	95
Japanwachs	20	200	10,	220
Carnaubawachs	4	75	18,75	79
Paraffin, Ceresin	0	0	0	0
Fichtenharz	110	1,6	0,015	111,6
Talg	4	176	44	180
Stearinsäure	195	0	0	195

Zum Nachweis von Fichtenharz ist die von Donath angegebene Prüfung in der Modification von E. Schmidt zu empfehlen, welche auf der Bildung von Nitroderivaten aus dem Harz beruht.

5 gr Wachs werden in einem Kolben mit der 4—5 fachen Menge roher Salpetersäure (von 1,32—1,33 spez. Gew.) zum Sieden erhitzt und eine Minute darin erhalten. Dann fügt man ein gleiches Volumen kaltes Wasser und unter Umschütteln soviel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dass die Flüssigkeit danach riecht. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird in ein cylindrisches Glasgefäss abgegossen. Bei reinem Wachs ist sie nur gelb gefärbt, bei Harzgehalt mehr oder weniger rothbraun. (Zeigt noch 1 % Harz an.)

Verfälschungen. Wie aus den vorstehend aufgeführten Proben hervorgeht, ist das Bienenwachs vielen Verfälschungen ausgesetzt; wir nennen als solche: gereinigtes Ozokerit oder Mineralwachs, ein natürliches Paraffin (s. d.), das in den Karpathen bei Wieliczka und Bochnia gewonnen wird. Man reinigt das rohe Ozokerit durch Schmelzen und Extrahiren. Es dient weiter zur Darstellung des Ceresin, indem man es mit Schwefelsäure behandelt, mit Kohle entfärbt und filtrirt. (Das Ceresin selbst wird wieder mit japanischem Wachs oder Carnaubawachs verfälscht.) Paraffin s. besonderen Artikel. Japan. Wachs oder Talg kommt in Japan als Ueberzug der Früchte von *Rhus succedanea* L. u. a. Arten vor, gelangt in Form kleiner Scheiben oder Tafeln in den Handel, die von blassgelber Farbe sind; es besteht aus Palmitin, freier Palmitinsäure, Stearin und Arachin. Unterscheidet sich von den eigentlichen Wachsarten durch seine Fähigkeit, über 10 % Glycerin zu liefern. Chinesisches Wachs entsteht als Ueberzug auf dem auf *Fraxinus Chinensis* Roxb. lebenden *Coccus ceriferus* Westw., mehr dem Walrath ähnlich, besteht hauptsächlich aus Cerotinsäure-Ceryläther. Kommt selten nach Europa. Carnaubawachs scheidet sich auf den Blättern der Wachspalme, *Copernicia cerifera* Mart. ab, besteht aus Cerotinsäure-Ceryläther, freier Cerotinsäure und Myricylalkohol. Fichtenharz, Resina Pini. Hammeltalg s. besonderen Artikel. Ocker, Schwerspath und andere mineralische Verfälschungen, ferner Erbsenmehl, werden beim Schmelzen des Wachses erkannt.

Aufbewahrung. Gewisse Vorsichtsmassregeln, die sich beim Ankauf des Wachses empfehlen, sind oben schon angeführt. Beim Aufbewahren, was auf der Materialkammer in hölzernen Kästen geschieht, verliert das Wachs 4—8% an Gewicht, was man bei der Calculation des Preises zu berücksichtigen hat.

Anwendung. Das Wachs findet, wie die Fette, bisweilen als einhüllendes, reizmilderndes Mittel Verwendung in Form von Emulsionen (wozu man als das bessere gelbes Wachs verwendet, welches gleichfalls eine weisse Emulsion liefert). Ausserdem bildet es einen Bestandtheil vieler Pflaster und Salben. Zu technischen Zwecken wird es vielfach benutzt; sehr bedeutend ist sein Verbrauch zu Wachskerzen für den katholischen Gottesdienst. Da hier ausdrücklich Bienenwachs vorgeschrieben ist, kann der Apotheker leicht in die Lage kommen, nach dieser Richtung zu Untersuchungen in Anspruch genommen werden.

Wachsemulsionen stellt man nach folgender Vorschrift her: Rp. Cerae flavae 10,0, Gummi arab. q. s., Aq. destill. 100,0, Sirup. flor. Aurant. 20,0. M. f. emulsio. Man erwärmt 10,0 Wachs und 10,0 Gummi in einem Mörser bis zum Schmelzen des Wachses. Dann reibt man Gummi und Wachs zusammen und setzt auf einmal 15,0—16,0 gr kochendes Wasser unter Fortsetzung des Agitirens hinzu. Man agitirt, bis das Ganze auf 35—40° abgekühlt ist, und setzt dann das übrige Wasser in kleinen Portionen zu.

Cerussa.

Bleiweiss; Bleisubcarbonat; Plumbihydriumcarbonat; Plumbum carbonicum s. hydrico-carbonicum; Souscarbonate de plomb; Céruse blanche; Blanc de plomb; Subcarbonate of lead; Cerusse; White lead.

Weisses, schweres, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke, in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure unter Aufbrausen löslich. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz und durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt.

Wird 1 g Bleiweiss in 2 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, so darf höchstens 0,01 g Rückstand hinterbleiben. Der in dieser Lösung durch Natronlauge entstehende Niederschlag muss sich im Ueberschusse der letzteren lösen. Wird zu dieser alkalischen Lösung 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, so entsteht an der Einfallsstelle eine weisse Trübung, die beim Umschütteln verschwinden muss. Wird die alkalische Lösung mit[1]) Schwefelsäure gefällt und hierauf abfiltrirt, so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

100 Theile Bleiweiss müssen beim Glühen mindestens 85 Theile Bleioxyd hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Die alten Griechen und Griechinnen bedienten sich des Bleiweisses als Schminke. Sie nannten es *ψιμύθιον* oder *ψίμυθος*, die Römer *cerussa*. Schminke. Die von Rhodos kommende *cerussa* galt als die beste.

---

[1]) Man ergänze hier „verdünnter“.

Nomenklatur. Unter dem Namen Bleiweiss versteht man im Allgemeinen die aus basischem Bleicarbonat bestehende weisse Anstrichfarbe. Die in der Grosstechnik erzeugten und in den Handel gebrachten Bleiweisssorten, denen man allerdings die Formel $x\,PbCO_3 + y\,Pb(OH)_2$ geben kann, besitzen eine constante Zusammensetzung nicht, d. h. das Verhältniss des in ihnen enthaltenen Bleicarbonates zum Bleihydroxyd ist ein schwankendes.

Das Arzneibuch hat als Cerussa das der Formel $2\,[PbCO_3] + Pb(OH)_2$ entsprechende basische Bleicarbonat aufgenommen. Ausser diesem existiren noch basischere Bleicarbonate, z. B. $3\,[PbCO_3] + 2\,[Pb(OH)_2]$. Neutrales Bleicarbonat $PbCO_3$ kommt in der Natur vor als Weissbleierz, Cerussit, Plumbocalcit. Künstlich kann es erhalten werden durch Fällen einer Bleinitratlösung mit Ammoniumcarbonat in der Kälte.

Von den **Handelssorten** des Bleiweisses ist nur das sog. Cerussa-Oxyd (*Cerussa alba oxydata* oder *pura*) oder die Sorte 00 für den pharmazeutischen Bedarf verwendbar. Kremser-Weiss ist reines Bleiweiss, mit Leimwasser in Tafeln geformt, Perlweiss besteht aus Bleiweiss und Leimwasser und wird nur noch mit Indigo schwach gebläut. Diese Sorten finden lediglich zu Farbanstrichen Verwendung, zu welchen man übrigens auch mit Baryumsulfat und Kreide versetztes Bleiweiss benutzt.

Die **Darstellung** des Bleiweisses erfolgt fabrikmässig nach mehreren Methoden, welche zum Theil sehr von einander abweichende Produkte ergeben.

a) Das holländische Verfahren. Bleiplatten von 40 cm Länge, 10 cm Breite und 1—2 cm Dicke, werden spiralig zusammengerollt, auf Zapfen in irdene Töpfe gestellt, auf deren Boden sich Essig befindet. Diese Töpfe werden, lose mit Deckeln bedeckt, in Reihen neben- und übereinander in „Loogen“ aufgestellt und mit Pferdemist oder ausgelaugter Gerberlohe umgeben. Die Essigsäure verdampft allmählich und wirkt in Gemeinschaft mit dem Luftsauerstoff auf das Blei unter Bildung von basischem Bleiacetat ein, welches durch die in dem faulenden Dünger oder der Lohe entwickelte Kohlensäure in basisches Bleicarbonat unter Freiwerden von Essigsäure umgewandelt wird. Die freiwerdende Essigsäure wirkt wieder auf Blei ein u. s. w. Nach mehreren Wochen sind die Bleiplatten mit einer dicken Kruste von Bleiweiss (Bleikalk) bedeckt, oft ganz in Bleiweiss umgewandelt. Man klopft das gebildete Bleiweiss mit der Hand ab, oder quetscht es — um die Arbeiter dem Einathmen von Bleiweissstaub nicht auszusetzen — zwischen canellirten Walzen aus Holz oder Bronze ab.

b) Das deutsche Verfahren. In geräumigen, geheizten Kammern werden dachförmig gebogene Bleiplatten etagenartig auf Latten so aufgehängt, dass sie sich nicht berühren. Den Boden der Kammer bildet eine mit durchlöchertem Deckel versehene Kufe, in welcher sich Essig befindet. Zugleich wird Kohlensäure, welche durch Verbrennen von Kohle oder Koks, oder durch Gährung entstanden, mit Luft gemengt in die Kammer geleitet.

Holländisches sowohl wie deutsches Bleiweiss werden alsdann in Schlämmtrommeln abgeschlämmt. Die Bleistückchen bleiben zurück, Bleiacetat wird gelöst. Der feine Brei wird geschlämmt, die feinsten Antheile nur ausgewaschen, die körnigen Antheile werden auf Nassmühlen auf's feinste gemahlen.

c) Das französische (nasse) Verfahren. Bleiglätte wird in Essigsäure zu basischem Bleiacetat gelöst und in die klare Lösung Kohlensäure eingeleitet. Neutrales Bleiacetat bleibt in Lösung und basisches Bleicarbonat fällt aus. In der abgezogenen Bleiacetatlösung wird wieder Bleiglätte gelöst u. s. w.

d) Das englische Verfahren. Ueber eine Schicht von reiner, mit 1procentiger Bleiacetatlösung befeuchteter Bleiglätte wird unter öfterem Durcharbeiten Kohlensäure geleitet, welche leicht absorbirt wird. Auch hier bildet sich zunächst basisches Bleiacetat, welches durch die Kohlensäure in basisches Bleicarbonat und Bleiacetat gespalten wird.

Die holländische und die deutsche Methode geben Bleiweiss von vorzüglicher Deckfähigkeit; die nach der französischen und englischen Methode gewonnenen Bleiweisse stehen den nach den ersten Methoden producirten an Deckfähigkeit erheblich nach.

Eigenschaften. Gutes Bleiweiss ist reinweiss, in Wasser unlöslich, aber unter Aufbrausen löslich in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure, auch lös-

lich in Aetzkali- und Aetznatronlösung. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zersetzen es unter Bildung von Schwefelblei. Schwach geglüht, verliert es Kohlensäure und Wasser und geht in Bleioxyd über, von welchem es mindestens 85 Proc. hinterlassen muss. An der Luft geglüht, nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige (Pariserroth). Spez. Gewicht 5,5—6,4. Das spezifisch schwerere Subcarbonat ist auch das basischere. Wie alle anderen Bleipräparate ist auch das Bleiweiss giftig; selbst das Einathmen des Bleiweissstaubes kann gefährliche Folgen haben.

Das Bleiweiss ist, wie oben erwähnt wurde, eine Verbindung von Bleicarbonat mit Bleihydroxyd, welche jedoch etwas Bleiacetat zu enthalten pflegt. Der Bleiacetatgehalt beträgt kaum 3 Proc., der Gehalt an Hydratwasser 1 bis 3 Proc., an Kohlensäure 10—12 Proc. Von den Materialien, aus denen das Bleiweiss hergestellt wird, enthält es Spuren Bleichlorid, Bleisulfat, Schwefelblei, bisweilen auch metallisches Blei. Das französische Bleiweiss enthält mehr kohlensaures Blei und ist krystallinisch.

Prüfung. Die Identität des Bleiweisses wird dadurch erwiesen, dass es in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen (von Kohlensäure) löslich ist und dass diese Lösungen durch Schwefelwasserstoff schwarz (Pb S) und durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt werden. Von Verunreinigungen lässt das Arzneibuch prüfen auf Sand, Baryumsulfat, Baryumcarbonat, auf Eisen, Kupfer.

Wird 1 gr Bleiweiss in 2 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, so darf höchstens 0,01 gr Rückstand hinterbleiben. Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, welcher aus Bleisulfat, Sand, Baryumsulfat, Calciumsulfat bestehen kann, ist auf gewogenem Filter auszuführen, ein verbleibender Rückstand ist vor dem Trocknen und Wägen sorgfältig mit Wasser auszuwaschen.

Wird die resultirende Lösung mit Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag von Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH = 2\,NaNO_3 + Pb(OH)_2,$$

welcher sich in überschüssiger Natronlauge unter Bildung von Bleioxydnatrium $Pb(ONa)_2$ völlig wieder auflösen muss:

$$Pb(OH)_2 + 2\,NaOH = 2\,H_2O + Pb(ONa)_2.$$

Eine in Natronlauge nicht lösliche Trübung würde auf Verunreinigung durch Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze hinweisen.

Wird zu der Natronlauge im grossen Ueberschusse enthaltenden Lösung ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, so bildet sich an der Einfallsstelle eine weisse Trübung von Bleisulfat, welche aber beim Umschütteln wieder verschwindet, weil Bleisulfat in Natronlauge leicht löslich ist. Wären in der alkalischen Lösung Barytverbindungen (in Form von Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$) zugegen, so würde sich durch den Zusatz des einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine bleibende Trübung von Baryumsulfat bilden, weil dieses in Natronlauge unlöslich ist.

Wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure deutlich angesäuert und nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt, so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. Durch den Zusatz einer genügenden Menge von verdünnter Schwefelsäure wird alles Blei als Bleisulfat ausgefällt. Ein nunmehr im Filtrate durch Kaliumferrocyanidlösung entstehender weisser Niederschlag würde auf Zink, eine rothe Färbung auf Kupfer hinweisen, eine sofort eintretende Blaufärbung könnte trotz der Behandlung mit Alkalien auch noch Eisen anzeigen; doch muss man die Ueberzeugung haben, dass die benutzten Reagentien eisenfrei sind.

1 gr Bleiweiss, im Porzellantiegel etwa 10 Minuten bei schwacher Rothgluth erhitzt, muss mindestens 85 % Bleioxyd hinterlassen. Dies würde ein Beweis dafür sein, dass das vorliegende Bleiweiss ungefähr der Formel

$$2\,[Pb\,CO_3] + Pb\,(OH)_2$$

entspricht, nach welcher sich 86,2 % Bleioxyd berechnen.

Aufbewahrung. Das Bleiweiss wird vorsichtig neben anderen metallischen Giften, vor Schwefelwasserstoff geschützt, aufbewahrt. Das Pulvern geschieht unter Reiben im bedeckten Mörser und das Sieben in bedecktem Siebe. Der Arbeiter binde sich vor Mund und Nase ein feuchtes Tuch. Wenn es angeht, nimmt man diese Operation im Freien vor. Mörser und Sieb müssen hierauf mit vielem Wasser gewaschen, und geschah die Pulverung in der Stosskammer, so muss auch diese sorgfältig gereinigt werden.

Anwendung. Früher wurde Bleiweiss sehr viel als austrocknendes Mittel benutzt. Gegenwärtig benutzt man es zu dem gleichen Zwecke, aber sehr selten, entweder rein oder mit Talcum vermischt in Form von Pudern oder mit Leinöl zu Pasten angerieben.

Der Verkauf bleiweisshaltiger Cosmetica ist gesetzlich untersagt. Wenn Bleiweiss als Einstreupulver für kleine Kinder verlangt werden sollte, so gebe man an seiner Stelle Bolus alba ab.

Cetaceum.

Walrat; Spermaceti; Album Ceti; Ambra alba; Succinum marinum; Blanc de baleine; Cétine.

Der gereinigte, feste Antheil des Inhaltes besonderer Höhlen im Körper der Potwale, vorzüglich des *Physeter macrocephalus*. Grossblätterige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmasse von durchschnittlich 0,943 spez. Gewicht, zwischen 45 und 50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit von schwachem, nicht ranzigem Geruche schmelzend.

Aus der Auflösung in siedendem Weingeiste, wozu ungefähr 50 Theile des letzteren erforderlich sind, krystallisirt Walrat bei 15° allmählich wieder heraus; die davon abgegossene Flüssigkeit darf durch gleichviel Wasser nicht stark gefällt werden; auch darf sie Lackmuspapier nicht verändern.

Kocht man 1 g Walrat mit 1 g geglühtem Natriumcarbonat und 50 ccm Weingeist, so darf in dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entstehen.

Geschichtliches. Im Alterthum und im Mittelalter hielt man den Walrat für den Samen des Walfisches (Walsame, Sperma Ceti) und glaubte, dass er auf dem Meere schwimmend gefunden werde. Schurtz kennt im 17. Jahrhundert die Gewinnung durch Auskrystallisirenlassen des erkalteten Fettes und führt an, dass man es aus dem Gehirn der Walfische bereiten könne.

Vorkommen und Gewinnung. Der Walrat wird von verschiedenen Fischsäugethieren der Gattungen Catodon und Physeter, besonders aber *Catodon* (*Physeter*) *macrocephalus* Gray, Pottfisch, Potwal (Sperm-wale der Engländer) geliefert. Diese Thiere haben den Walrat in zwei besonderen 1—2 m hohen Behältern, die in einer grossen muldenförmigen Aushöhlung der Schnauze und

der oberen Fläche des Schädels unter der äusseren Kopfhaut und unter einer dicken Speckschicht liegen und von dicken Sehnenausbreitungen umgeben sind. Ein anderer mit Walrat gefüllter Behälter zieht sich vom Kopf nach dem Schwanze, sich allmählich verengernd. Der Inhalt dieser Höhlen und Behälter besteht aus einer gelblichen, flüssigen Masse, die an der Luft sich in einen flüssigen Bestandtheil, das Walrat- oder Spermacetiöl, und in einen festen, den Walrat, das ungefähr $^1/_4$ der Masse beträgt, scheidet. Ein einziger Potwal liefert bis 5000 kg Walrat. Man befreit den Walrat vom Oel zunächst durch Koliren, dann durch Auspressen in hydraulischen Pressen, kocht ihn in Wasser zur Befreiung von anderen Unreinigkeiten und endlich in schwacher Potaschelauge zur Verseifung der letzen Spur Walratöl. Darauf schmilzt man ihn in einem Kübel durch Dampf und lässt schliesslich in Zinnpfannen langsam erkalten. Er wird hauptsächlich in New-York gewonnen und kommt in Kisten verpackt in den Handel.

Beschreibung. Walrat bildet eine schneeweisse, halbdurchscheinende, perlmutterglänzende, ein wenig fettig anzufühlende, grossblättrige, zerbrechliche Masse von mildem, etwas fadem Geschmacke und sehr schwachem, eigenthümlichem, nicht ranzigem Geruche. Spez. Gew. 0,940—0,950 bis 0.960 (Dieterich), Schmelzpunkt 43,5—44,1° (Rüdorff), 45,0° (Barfoed), Erstarrungspunkt 43,4° bis 44,2° (Rüdorff), Verseifungszahl 108,1. Brennt angezündet mit hellleuchtender, geruchloser Flamme. Macht auf Papier keinen Fettfleck. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in heissem Weingeist, wenig löslich in Benzin und Petroläther. Aus seinen Lösungen krystallisirt er leicht. — Nach längerem Liegen an der Luft nimmt er gelbliche Färbung, ranzigen Geruch und saure Reaktion an. (Durch Waschen des geschmolzenen Walrats mit verdünnter Lauge kann ihm der Geruch und die saure Reaktion wieder genommen werden.

Der **chemischen Zusammensetzung** und seinen Eigenschaften nach steht der Walrat den Fetten nahe und noch näher den Wachsarten. Der Hauptsache nach nämlich besteht er aus ätherartigen Verbindungen von Fettsäuren mit höheren Alkoholen, und in dem Walrat des Handels sind nur sehr geringe Mengen Glycerinfette enthalten. Der Hauptbestandtheil ist das sog. Cetin d. i. = Palmitinsäure-Cetyläther $C_{15}H_{31}.CO_2C_{16}H_{33}$. Ausser diesem sind im Walrat noch enthalten Aether der Laurinsäure, Stearinsäure und Myristinsäure mit anderen höheren Alkoholen, welche als Aethal, Methal und Lethal bezeichnet werden, aber kaum einheitliche Körper sein dürften.

Durch Umkrystallisiren des Walrats aus Alkohol erhält man das Cetin rein (Schmelzp. 53,5°). Dasselbe siedet im Vacuum unzersetzt; beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zerfällt es in Palmitinsäure und einen Ceten genannten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ der Aethylenreihe. $C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$.

Durch alkoholisches Kali wird das Cetin (der Walrat) leicht verseift. Es entsteht palmitinsaures Kalium und Cetylalkohol.

Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt der Cetylalkohol aus.

Verfälschungen sind wenig wahrscheinlich, da dieselben z. B. Stearin, Paraffin, Ceresin u. s. w. das grossblätterige Gefüge in ein kleinblätteriges oder körniges umwandeln. Doch schreibt das Arzneibuch einige Proben vor:

Bei der Lösung in Alkohol ist zu beachten, dass Walrat in kaltem 90 % Alkohol ganz unlöslich, dagegen in 98 % Alkohol etwas löslich ist.

Die zweite Probe, Kochen mit Natriumcarbonat u. s. w., dient zur Nachweisung einer Verfälschung mit Stearinsäure, welche in ihrer alkoholischen Lösung durch das trockne Natriumcarbonat in Natriumstearinat (d. i. Stearinnatronseife) verwandelt werden würde. Diese Seife ist in heissem Alkohol löslich und wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Fettsäuren zerlegt. Dagegen wird der Walrat durch Natriumcarbonat nicht oder nur in Spuren verseift. Nach einer anderen Vorschrift schmilzt man Walrat in einer Porzellanschale, fügt Liq. Ammon. caust. hinzu, rührt einige Augenblicke um und lässt erkalten. Die Stearinsäure bildet hierbei Ammonseife. Nach dem Erkalten hebt man den Walrat ab, zersetzt die Seife mit Salzsäure und bestimmt die Stearinsäure. Das Analoge mit der Vorschrift des Arzneibuchs springt in die Augen. — Für den Praktiker bieten die äusseren Merkmale des Walrats ausreichende Gewähr für seine Reinheit.

Anwendung. Früher und noch jetzt benutzte man den Walrat als Volksmittel gegen Husten, Lungenleiden, Durchfälle u. a. m. Jetzt ist er noch ein Bestandtheil von Salben, Ceraten und kosmetischen Mitteln. Technisch fand er früher sehr ausgedehnte Verwendung in der Kerzenfabrikation, jetzt benutzt man ihn als Appreturmittel. Er ist ein Bestandtheil vieler Stärkeglanzsorten. Die jährliche Produktion beträgt etwa $6^1/_2$ Millionen Kilo.

Spermazet-Kerzen dienen auch heute noch als Flammenmaass (Normal-Kerze) bei der photometrischen Untersuchung des Leuchtgases.

Charta nitrata.

Salpeterpapier; Charta nitrata; Charta nitrosa; Charta Potassii Nitratis; Papier nitré; Nitrate of Potassiumpaper.

Weisses Filtrirpapier wird mit einer Auflösung von 1 Theil Kaliumnitrat in 5 Theilen Wasser getränkt und darauf getrocknet.

Geschichtliches. In Frankreich wurde das Salpeterpapier als Antiasthmaticum zuerst in den Arzneischatz eingeführt, zunächst allerdings in der Form eines Geheimmittels.

Darstellung. Da das Präparat zu antiasthmatischen Zwecken gebraucht wird, so ist es nothwendig, einen möglichst chlorfreien Kalisalpeter zu verwenden. Man löst denselben unter Erwärmen in der vorgeschriebenen Menge Wasser auf, giesst die noch warme Lösung am besten in eine geeignete flache Blechkapsel, welche etwas breiter sein muss, als das anzuwendende Fliesspapier (letzteres wählt man am besten von mittlerer Stärke); fasst nun den zugeschnittenen Bogen mit beiden Händen an den Zipfeln an und zieht ihn einmal durch die Flüssigkeit hindurch, um ihn sodann ohne Verzug über dünnen Schnüren aufzuhängen und zunächst an der Luft zu trocknen.

Das lufttrockne Papier wird noch einmal im Trockenschranke auf Horden ausgebreitet, sorgfältig nachgetrocknet.

Aufbewahrung. Das Papier muss, um seinen Zweck zu erfüllen, möglichst trocken sein und wird deshalb am besten in Wachspapier eingeschlagen, in einem Blechconvolut oder in einer Blechschachtel verpackt, an einem trocknen Orte aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Salpeterpapier muss völlig ausgetrocknet sein und darf beim Bewegen keinen Salpeter abbröckeln lassen; angezündet muss es in jeder Lage schnell verglimmen. Die beim Verbrennen des Salpeterpapieres entwickelten Dämpfe enthalten nach Vohl: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak, Spuren Kaliumcarbonat, Kaliumnitrit neben Wasser. G. Sée glaubt die Wirkung des Salpeterpapieres auf die Bildung von Pyridin zurückführen zu sollen, doch vermochte Ljubavin das letztere in den Verbrennungsprodukten nicht nachzuweisen.

Anwendung. Das Salpeterpapier wird zu Moxen (Brenncylindern) gebraucht, hauptsächlich aber gegen Asthmabeschwerden angewendet. Entweder wird der Dampf des glimmenden Papiers bei Beginn des Asthmaanfalles eingeathmet, oder, was weniger empfehlenswerth, das Papier zu einer Cigarrette aufgerollt und geraucht.

Unter *Charta balsamica nitrata* versteht man ein mit Benzoëtinktur getränktes und getrocknetes Salpeterpapier, welches zu Cigarretten aufgerollt gegen Stimmlosigkeit angewendet wird.

Charta sinapisata.

Senfpapier; Charta sinapinata; Moutarde en feuilles; Mustard-paper.

Mit entöltem Senfpulver überzogenes Papier.

Der Ueberzug darf nicht ranzig riechen und muss der Unterlage fest anhaften. Senfpapier muss, mit Wasser befeuchtet, alsbald einen starken Geruch nach Senföl zeigen.

Geschichtliches. Als der Erfinder des Senfpapiers in der gegenwärtigen Form ist Rigollot in Paris anzusehen, obgleich Boggio schon vor ihm Senfpapier durch Aufstreichen von nicht entöltem Senfpulver, welches mit einer Dextrinlösung angemacht war, dargestellt hatte.

Darstellung. Dieselbe erfolgt fabrikmässig. Für die Wirksamkeit und Haltbarkeit des Senfpapiers ist es wichtig, dass zu dessen Herstellung ein von fettem Oele möglichst freies Senfpulver benutzt wird.

Man befreit mittelfein gepulverten schwarzen Senfsamen zunächst durch Auspressen bei 24—28°, hierauf durch Extraktion mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff möglichst vollständig vom fetten Oele.

Hierauf wird starkes geleimtes glattes Papier mit einer Lösung von 5 Th. Kautschuk und 1 Th. Colophon in 100 Th. Benzin oder Schwefelkohlenstoff überstrichen, sofort mit einer Lage jenes Senfpulvers übersiebt, diese Lage mit einem Blatt Paraffinpapier bedeckt und durch gelinde Pressung (mittels eines Walzwerkes) geebnet und in den Kautschuküberzug eingedrückt. Endlich wird das mit der Senfdecke versehene Papier in Stücke (von der Grösse der Spielkarten) getheilt und in Blech- oder Pappschachteln aufbewahrt. Dem benutzten Papier ist in der Regel schon vorher eine Gebrauchsanweisung aufgedruckt worden.

Eigenschaften. An ein gutes Senfpapier stellt E. Dieterich nachfolgende Anforderungen: Die auf eine Fläche von 100 □cm Papier aufgetragene Menge Senfmehl muss nach dem Abschaben mindestens 1,5 gr wiegen. — Das von dem Papier abgeschabte Senfmehl muss mindestens 1 % ätherisches Senföl liefern.

Die letztere Bestimmung wird wie folgt ausgeführt, wobei zu bemerken ist, dass nicht blos die Menge des entwickelten Senföles, sondern auch die Zeit, in welcher dasselbe zur Entwickelung gelangt, zu berücksichtigen ist.

1 Blatt Senfpapier von bekanntem Maass und Gehalt an Senfpulver zerschneidet man in 20—30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillirkolben mit 50 ccm Wasser von 20—25° C., lässt unter sanftem Schwenken 10 Minuten einwirken und fügt, wenn man nicht die Gesammtmenge des ätherischen Oeles zu bestimmen, sondern die Senfölbildung zu unterbrechen wünscht, 5 ccm Alkohol hinzu. Um das beim Erhitzen auftretende Aufschäumen zu verhüten, giebt man 2 gr Olivenöl hinzu, legt unter Einschaltung eines Liebig'schen Kühlers ein Kölbchen von 100 ccm Fassungsraum mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destillirt 25—30 ccm über. Mit Wasser auf 100 cm verdünnt, setzt man Silbernitratlösung bis zu einem geringen Ueberschuss hinzu, sammelt nach 12 bis 24stündigem Stehen den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht ihn aus und trocknet bei 100°. Das Gewicht des Schwefelsilbers mit 0,4301 multiplicirt, giebt die Menge des vorhandenen Senföls an.

Man achte bei dem Ankaufe darauf, dass die Senfschicht dem Papiere hinreichend fest anhaftet, dass sie nicht Sprünge zeigt und beim Biegen des Papiers nicht abblättert.

Aufbewahrung. Dieselbe erfolgt am besten in Blechkästen an einem trockenen, aber nicht zu warmen Orte.

Anwendung. Ein Blatt Senfpapier oder ein Theil eines solchen wird für einige Secunden in Wasser mittlerer Temperatur getaucht und alsdann auf die betreffende Hautstelle aufgedrückt, bisweilen auch durch Ueberbinden mit einem Tuche fixirt. — Das Senfleinen, welches technisch eine Vervollkommnung des Senfpapieres bedeutet, hat das letztere nicht zu verdrängen vermocht.

Senfpapier wird als hautröthendes, ableitendes Mittel benutzt. Bei Personen mit sehr empfindlicher Haut lasse man es nicht gar zu lange aufliegen.

Chininum ferro-citricum.

Eisenchinincitrat; Citronensaures Eisen-Chinin; Chinineisencitrat; Chininferricitrat; Ferro-Chinin. citricum; Chininum citricum martiatum; Citrate de fer et de quinine Citrate of iron and quinia.

Glänzende, durchscheinende, dunkelrothbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke, in 100 Theilen 9 bis 10 Theile Chinin enthaltend. In Wasser ist Eisenchinincitrat zwar langsam, jedoch in jedem Verhältnisse löslich, dagegen wenig löslich in Weingeist. Die mit Salzsäure angesäuerte, wässerige Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanid-, als auch mit Kaliumferricyanidlösung eine blaue, mit Jodlösung eine braune Fällung.

Wird 1 g Eisenchinincitrat in 4 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und alsdann dreimal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, so liefere die abgehobene, ätherische Schicht nach dem Verdunsten und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,09 g Chinin. Wird das aus einer grösseren Menge Eisenchinincitrat in obiger Weise abgeschiedene Chinin in Chininsulfat übergeführt, so muss das letztere in seinem Verhalten der für dieses Salz vorgeschriebenen Probe entsprechen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Dieses von Béral zuerst dargestellte Salz kann als ein recht überflüssiges bezeichnet werden, da derselbe Effekt jeder Zeit mit Eisencitrat und einem Chininsalze hervorgebracht werden kann und zwar für den Arzt mit weit sicherer Dosirung des Chinins, welche letztere bei dem Präparate des Arzneibuches stets nur eine ungefähre ist.

Darstellung. Die Darstellung lehnt sich an die Vorschrift der Pharm. Germ. II. an:

Man löse 6 Th. Citronensäure in 500 Th. destillirten Wassers und füge 3 Th. gepulvertes Eisen hinzu. Hierauf erhitze man unter häufigem Rühren auf dem Dampfbade. Diese Operation führe man in einer flachen Porzellanschale aus, damit durch genügenden Luftzutritt das zuerst sich bildende, schwerer lösliche krystallinische Ferro-Ferricitrat in das amorphe, leichter lösliche, an Ferricitrat reichere Eisencitrat übergehe, welches zur Darstellung des Chinindoppelsalzes nöthig ist. Nachdem die anfängliche Wasserstoffentwicklung beendet ist, digerire man daher die Mischung unter beständigem Ersatze des verdampfenden Wassers so lange, bis die Lösung rothbraun geworden ist. Hierauf filtrire man dieselbe durch ein leinenes Filtertuch und verdampfe die klare Flüssigkeit bis zur dünnen Sirupsdicke.

Der kalten Eisencitratlösung wird noch feuchtes, frisch gefälltes und ausgewaschenes Chininhydrat zugefügt, welches aus 1,33 Th. Chininsulfat dargestellt ist[1]). Das Chinin wird mit der Eisenlösung innig gemischt, ehe man behufs der Lösung gelinde erwärmt. Wenn man das Chinin in die heisse Eisenlösung einträgt, so bilden sich Klümpchen, welche sich sehr schwer lösen. Nachdem die Lösung des Chininhydrats eine vollständige geworden ist, streiche man die, dünne Sirupconsistenz zeigende Flüssigkeit auf Glastafeln und trockne bei mässiger Wärme, bis sich das Präparat mit einem

[1]) Das Chininhydrat bereitet man, indem man das Sulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst und die Lösung mit überschüssiger Natronlauge fällt.

Messer leicht von den Glastafeln trennen lässt. Die Ausbeute beträgt 10 Th. Die Selbstdarstellung im Laboratorium der Apotheke bietet keine Vortheile.

Eigenschaften. Das offizinelle Chinineisencitrat bildet glänzende, fast durchscheinende, dunkelrothbraune Lamellen, von bitterem, hintennach mässig eisenartigem Geschmack, welche sich in Wasser äusserst leicht, dagegen schwer in Weingeist lösen. Das in dem Doppelsalze enthaltene Eisencitrat ist ein Oxydul-oxydsalz, nicht ein reines Oxydsalz des Eisens. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung giebt daher sowohl mit Kaliumferrocyanid- als auch mit Kaliumferricyanidlösung tiefblaue Fällungen.

Die englische Pharmakopoë schreibt ein Ammoniumcitrat enthaltendes Chinineisencitrat vor, dasselbe unterscheidet sich von dem in Deutschland offizinellen durch seine grünlichgelbe Farbe.

Aufbewahrung. Um eine Reduktion des Chinin-Ferricitrates, welche durch das Tageslicht eintritt, zu verhindern, bewahre man das Salz in einer dicht geschlossenen Flasche vor Licht geschützt auf.

Prüfung. Man löse 0,5 gr des Salzes in 50 ccm dest. Wasser. Man erhält eine klare Lösung, welche man mit etwas Salzsäure ansäuert:

1. 10 ccm dieser Lösung geben mit Ferrocyankaliumlösung eine blaue Fällung (Anwesenheit von Ferrisalz).
2. 10 ccm der nämlichen Lösung geben mit Ferricyankaliumlösung eine blaue Fällung (Anwesenheit von Ferrosalz).
3. 10 ccm derselben Lösung geben mit volumetrischer Jodlösung eine braune Fällung (von Jodchinin).
4. 10 ccm der Lösung verdünne man mit dest. Wasser auf 1 Liter. Die so erhaltene Lösung von 1 : 10000 gebe mit Ferro- als auch mit Ferricyankaliumlösung Bläuungen und mit Jodlösung noch eine Trübung.
5. Man löse 1 gr des Salzes in einem ca. 20 ccm fassenden graduirten Cylinder in 4 ccm Wasser, versetze die Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion mit Natronlauge und füge sofort 7 ccm Aether hinzu. Hierauf entziehe man der alkalisch-wässerigen Mischung das ausgefällte Chinin durch Schwenken und leichtes Schütteln derselben mit dem Aether. Man vermeide hierbei zu heftiges Schütteln, da sonst das Ganze emulgirt. Nach dem Absetzen hebe man die ätherische Lösung mit einer Pipette ab und verdampfe die Lösung in einem tarirten Schälchen. In gleicher Weise mache man 2 weitere ätherische Auszüge. Der Gesammtrückstand der 3 Auszüge gebe, bei 100° getrocknet, mindestens 0,09 gr.

Zur Beurtheilung der Reinheit des in dem Chinineisencitrat enthaltenen Chinins löse man 20 gr Chinineisencitrat in 80 ccm Wasser und verfahre zur Isolirung des darin enthaltenen Chinins in denselben Verhältnissen wie eben angegeben weiter. Das enthaltene Chinin löse man unter mässigem Erwärmen in der 20fachen Menge Weingeist auf und neutralisire die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf verdunste man den Weingeist und verfahre mit dem im Rückstande bleibenden Chininsulfat wie unter Prüfung des Chininsulfates angegeben.

Anwendung. Das Chinineisencitrat wird als Roborans, Stomachicum und die Blutbereitung verbesserndes Mittel angewendet. Man giebt es zu 0,05—0,2 gr 2 bis 4 Mal täglich in Pillen oder in Wein gelöst, bei Chlorose in doppelt so starker Dosis.

Chininum hydrochloricum.

Chininhydrochlorid; Salzsaures Chinin; Chininhydrochlorat; Chininchlorhydrat; Chininum hydrochloricum; Chininum hydrochloratum s. muriaticum; Hydrochlorate de quinine; Muriate de quinine; Hydrochlorate of quinia.

Weisse, nadelförmige Krystalle von bitterem Geschmacke, welche mit 3 Theilen Weingeist und mit 34 Theilen Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen geben. Verdünnt man eine dieser Lösungen mit ungefähr 200 Theilen Wasser und 50 Theilen Chlorwasser, so nimmt die Mischung auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine grüne Färbung an. Silbernitratlösung ruft in der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung des Salzes einen weissen Niederschlag hervor.

Die wässerige Lösung des Chininhydrochlorids (1 = 50) werde durch Baryumnitratlösung nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt. 0,05 g des Salzes, mit 10 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure gemischt, zeigen keine rothgelbe Färbung. 1 g des Salzes verliere bei 100° nicht mehr als 0,09 g an Gewicht. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne das Chininhydrochlorid, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

2 g Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; die Lösung werde mit 1 g zerriebenem, unverwittertem Natriumsulfat versetzt, und die Masse gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filterpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtrirt und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 ccm in einem trockenen Probirrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist.

Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Darstellung. Dieses Salz wird fabrikmässig durch Umsetzung von reinem Chininsulfat mit Chlorbaryum hergestellt. Man fügt zu 1 Th. Chininsulfat 15 Th. destillirtes Wasser und 0,28 Th. Chlorbaryum und erwärmt unter beständigem Umrühren bis auf 60° C. Wenn die Umsetzung in Baryumsulfat und Chininhydrochlorid beendigt ist, filtrirt man ein kleines Pröbchen durch ein Papierfilterchen und prüft das Filtrat auf Chlorbaryum und Schwefelsäure. Im Falle ersteres noch vorhanden ist, fügt man eine weitere kleine Menge von Chininsulfat zu der warmen Lösung, bei einer belangreicheren Schwefelsäurereaktion giebt man noch etwas Chlorbaryum hinzu. Wenn schliesslich die Lösung so eingestellt ist, dass das Filtrat kein Baryumsalz und kein oder wenig Sulfat mehr enthält, so füge man etwas Thierkohle zu und filtrire die durch Decanthiren ziemlich geklärte noch heisse Flüssigkeit durch Papierfilter. Nach mehrtägigem Stehen wird das auskrystallisirte Chininhydrochlorid von der Lauge getrennt und bei gelinder Wärme getrocknet. Die Lauge kann auf verschiedene Weise weiter verarbeitet werden, z. B. durch Wiederverwendung derselben bei einem neuen Ansatze oder durch Eindampfen

derselben im Vacuum, um durch Erzielung von concentrirteren Lösungen weitere Krystallisationen von Chininchlorhydrat zu erlangen.

Eigenschaften. Das Chininhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, häufig zu Büscheln vereinigte, nadelförmige Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, bei mässiger Wärme verwittern und bei 100° ihr ganzes Krystallwasser verlieren. Es ist neutral, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, löslich in 34 Th. Wasser von 15°, in 25 Th. von 20° und in 2 Th. von 100°, in 3 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform (Chininsulfat ist in Chloroform fast unlöslich). Die Lösungen fluoresciren nicht.

Die Formel des Salzes ist $C_{20} H_{24} N_2 O_2 . H Cl + 2 H_2 O$. Dieselbe entspricht einem Gehalte von 81,72 % Chinin, 9,20 % Chlorwasserstoff und 9,08 % Krystallwasser. Das Mol.-Gew. ist = 396,5.

Prüfung. Bezüglich der Prüfung ist des Näheren auf das unter „Prüfung des Chininsulfats“ gesagte zu verweisen. Man löse 0,2 gr des Salzes in 100 ccm dest. Wasser:

1. 50 ccm der Lösung werden mit 20 ccm Chlorwasser versetzt und 20 ccm Ammoniak hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich smaragdgrün. (Identitätsreaktion bez. Thalleiochinreaktion.)

2. 10 ccm der Lösung geben mit Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Chlorsilber (Identitätsreaktion).

3. 10 ccm der Lösung werden auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gar nicht, dieselbe Menge auf Zusatz einiger Tropfen Baryumnitratlösung nur sehr wenig getrübt. Eine Trübung mit Schwefelsäure deutet auf einen von einer wenig sorgfältigen Darstellung des Salzes herrührenden Gehalt von Chlorbaryum hin, eine geringfügige Trübung mit Baryumnitratlösung ist auf einen zulässigen Gehalt von Chininsulfat zurückzuführen.

4. 0,05 gr des Salzes mit 10 Tropfen conc. Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure gemischt, zeigen keine rothgelbe Färbung. Bei Ausführung der Reaktion füge man zuerst die Schwefelsäure zu und warte mit dem Zusatze des Tropfens Salpetersäure so lange, bis die Chlorwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Es entsteht bei reinem Chininhydrochlorid eine gelbe Lösung. (Morphin giebt bei dieser Reaktion eine Rothfärbung, Strychnin eine Orangefärbung, Salicin giebt schon eine Rothfärbung auf Schwefelsäurezusatz, Zucker und andere organische Verunreinigungen geben eine Braunfärbung.)

5. Eine kleine Menge auf dem Platinbleche verbrannt, hinterlasse keinen Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

6. 1 gr des Salzes werde bei 100° ausgetrocknet. Es verliere dabei nicht mehr als 0,09 gr. (Das unverwitterte Salz enthält 9,08 % Krystallwasser.)

7. Hager giebt die weitere spezielle Prüfung des Chininhydrochlorids auf Morphin an, indem er an die im Jahre 1872 in der Schweiz und in Oesterreich durch Chininhydrochlorid vorgekommenen Vergiftungen erinnert, welche durch die durch einen Irrthum bedingte Vermischung dieses Salzes mit Morphinhydrochlorid entstanden:

Man verdünnt ca. 5 ccm einer gesättigten Ferricyankaliumlösung mit 20—25 ccm destillirtem Wasser, giebt dazu 10—15 Tropfen Ferrichloridlösung und 5 Tropfen reiner Salzsäure. Ist die Mischung eine klare bräunliche oder gelbgrünliche Flüssigkeit, so kann sie sofort als Reagens verbraucht werden. Ist sie wie gewöhnlich trübe oder dunkel gefärbt, so giesst man sie durch ein Filter. Dieses Reagens hält sich vor Licht geschützt lange Zeit.

Von dem Chininhydrochlorid oder einem anderen Chininsalze, welches man auf einem glatten Bogen Papier zuvor durchmischt hat, nimmt man 0.05—0,1 gr in kleineren Partikeln und giebt es in einen Reagircylinder, wo man es mit mehreren Cubikcentimetern des Reagens übergiesst und nach dem Durchschütteln, wenn nicht alsbald Bläuung eintritt, 5 Minuten bei Seite stellt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit, war Morphin oder eine andere reduzirende Substanz gegenwärtig, blau gefärbt.

Die blaue Farbenreaktion gehört dem Morphin nicht allein an, auch einige andere Stoffe, welche auf Ferricyankalium reduzirend wirken, erzeugen mit dem Reagens eine ähnliche Reaktion, keiner aber so schnell wie Morphin.

Untersuchung auf Nebenalkaloide. Für die Prüfung auf Nebenalkaloide ist das unter Chininsulfat ausgeführte in gleicher Weise maassgebend:

a) Die Probe des Arzneibuches.

Dieselbe bezweckt eine Umsetzung der Alkaloidhydrochloride in Sulfate mit Hülfe von Natriumsulfat und eine Trennung der leichter löslichen Sulfate von Hydrochinin, Cinchonidin, Chinidin und Cinchonin vom schwerer löslichen Chininsulfat auf der Grundlage der Kerner'schen Probe. (Siehe diese unter Chininum sulfuricum.)

2 gr Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst. Die Lösung werde mit 1 gr zerriebenem, unverwittertem Natriumsulfat versetzt und die Masse gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen. Hierauf werde durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtrirt und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 ccm in einem trockenen Probirrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Chemisch reines Chininhydrochlorid braucht bei dieser Probe: 3,4 bis 3,8 ccm.

Ein grosser Uebelstand bei dieser Probe ist der, dass man aus der breiförmigen Masse, welche man nach der Umsetzung des Hydrochlorids mit Natriumsulfat erhält, nur mit Mühe die zur Probe nöthigen 5 ccm herausbekommt. Man muss, um dieses zu erreichen, den auf dem Filter befindlichen Niederschlag mit einem kleinen Pistill etwas pressen. Da bei dieser Manipulation leicht das Filter reisst und dadurch kleine Kryställchen in das Filtrat kommen, empfiehlt es sich, an Stelle der in dem Arzneibuche vorgeschriebenen 2 gr Chininhydrochlorid 3 gr zu dieser Probe zu verwenden. Der Wasser- und Glaubersalzzusatz ist in diesem Falle um die Hälfte zu vermehren. Man erhält so die 5 ccm Filtrat auf leichtere Weise[1]).

Bei Ausführung dieser Probe ist grosse Sorgfalt auf die gleichmässige, innige Durcharbeitung des Chininsulfatbreies zu verwenden. Man nehme hierzu stets ein Pistill, ein Glasstab ist nicht ausreichend. Bei Ausserachtlassung dieser Vorsicht kann es sich ereignen, dass geringe Mengen von Chininchlorhydrat der Untersuchung sich entziehen, was einen zu grossen Ammoniakverbrauch bedingt.

Wenn man neben diesen Uebelständen noch das unter Chininsulfat über die Empfindlichkeit der Probe von Kerner und Weller und die Papierfiltration gesagte in Betracht zieht, so kann die Wahl dieser Probe für das Arzneibuch nicht gerade als die glücklichste bezeichnet werden.

Einfacher auszuführen, weniger Substanz erfordernd, dabei empfindlicher gegen Nebenalkaloide ist

b) Schaefer's Oxalatprobe. (Das Nähere siehe Chininum sulfuric.)

0,9 gr Chininhydrochlorid werden in ein kleines tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm destillirtem Wasser in der Siedehitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 gr neutralem krystallisirten Kaliumoxalat in 5 ccm Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 41,3 gr gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von ½ Stunde durch ein Glaswollbäuschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. War das untersuchte Chininhydrochlorid rein, so darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen. (Eine solche deutet auf Hydrochinin, Cinchonidin, Chinidin oder Cinchonin. Die Probe zeigt Spuren von Chinidin und Cinchonin, ferner einen 2% übersteigenden Gehalt an Cinchonidin + Hydrochinin an.)

Aufbewahrung. Das Chininhydrochlorid muss in einem gut geschlossenen Glasgefässe im Dunkeln aufbewahrt werden. In der Wärme verliert es einen Theil seines Krystallwassers, am Tageslichte nimmt es einen gelben Stich, bei längerem Stehen sogar eine bräunliche Färbung an. Ein solches Salz giebt gefärbte Lösungen.

Anwendung. Das Chininhydrochlorid empfiehlt sich vor dem Sulfate durch seine weit grössere Löslichkeit in Wasser, sowie durch den Umstand, dass es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittert. Die leichtere Löslichkeit in Wasser verschafft dem salzsauren Chinin den Vorzug, wenn eine Erkrankung des Magens vorliegt, welche eine Verminderung der Salzsäureabsonderung desselben bedingt. In solchem Falle tritt der

[1]) Die Ammoniakflüssigkeit tröpfele man aus einer Bürette zu.

grössere Theil des im Magen nur theilweise gelösten Chininsulfates in den Dünndarm über, woselbst die Bedingungen für die Resorption des Chinins wegen der alkalischen Reaktion des Darminhaltes noch ungünstiger liegen.

Aus diesem Grunde empfiehlt Binz die Anwendung des Chininhydrochlorids besonders warm. Der Verbrauch desselben ist in starkem Zunehmen begriffen.

Das Chininhydrochlorid eignet sich durch seine Wasserlöslichkeit zu subcutanen Injektionen. Man verwendet 50%ige Lösungen (unter die Rückenhaut 1—3 Pravazspritzen). Zu solchem Zwecke ist das von Drygin zuerst empfohlene Doppelsalz des Chininhydrochlorids mit Harnstoffhydrochlorid: das *Chininum bimuriaticum carbamidatum* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2HCl + CON_2H_4 + 5H_2O$ vorzuziehen. Dasselbe löst sich in gleichen Theilen Wasser und giebt an den Injektionsstellen nur geringfügige lokale Reaktionen.

Chininum sulfuricum.

Chininsulfat; Schwefelsaures Chinin; Chininum sulfuricum; Sulfate de quinine; Sulfate of quinia.

Weisse, feine Krystallnadeln von bitterem Geschmacke, welche sich in etwa 800 Theilen kaltem, in 25 Theilen siedendem Wasser, sowie in 6 Theilen siedendem Weingeiste lösen. Die wässerige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluorescenz. Ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure ruft in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluorescenz hervor. Fügt man zu 5 Theilen der kalt gesättigten wässerigen Chininsulfatlösung 1 Theil Chlorwasser, so wird dieselbe auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse grün gefärbt. Die wässerige, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Chininsulfatlösung wird durch Baryumnitrat-, nicht dagegen durch Silbernitratlösung gefällt.

Von 100 Theilen Chininsulfat müssen nach dem Trocknen bei 100° mindestens 85 Theile zurückbleiben.

Beim Durchfeuchten mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure färbe sich Chininsulfat kaum. Bei Luftzutritt erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand. 1 g Chininsulfat löse sich in 7 ccm eines Gemenges von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheile absolutem Alkohol nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° vollständig auf. Diese Lösung bleibe auch nach dem Erkalten klar.

2 g Chininsulfat, welches bei 40 bis 50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohre mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60 bis 65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probirröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Fourcroy suchte Ende des vorigen Jahrhunderts die wirksamen Bestandtheile der Chinarinde in einem weingeistigen Extrakte zu sammeln, Vauquelin lehrte dieses Extrakt in eine reinere Form zu bringen, Gomez stellte 1810 zuerst ein Alkaloidgemenge aus der Chinarinde dar, Pelletier und Caventou isolirten daraus 1820 das Chinin und das Cinchonin; sie zeigten, dass diese Alkaloide die Träger der antifebrilen Wirkung der Chinarinden sind und dass das erstere Alkaloid hauptsächlich den Werth derselben bedinge. Von Pelletier wurde die erste Chininfabrik (bei Paris) in's Leben gerufen; dieselbe producirte schon in den zwanziger Jahren grosse Quantitäten von Chinin, welches sie als Sulfat in den Handel brachte. Dieses Salz ist bis heute das handelsübliche geblieben, obgleich andere Chininsalze, wie z. B. das Chlorhydrat durch leichtere Löslichkeit in Wasser, und geringere Neigung zu verwittern, entschieden Vorzüge vor dem Sulfat besitzen.

Vorkommen des Chinins. Das Chinin ist in den Zweig-, Stamm- und Wurzelrinden, in geringerer Menge auch im Holze und den Blättern verschiedener Arten des Genus *Cinchona* enthalten. Doch findet man dasselbe auch bei zwei Arten der den Cinchonen sehr nahe stehenden Gattung *Remijia*. Die zur Darstellung des Chinins benützten Rinden entstammten früher ausschliesslich wildwachsenden Bäumen aus den Urwäldern der Cordillerenthäler. Heutzutage liefern die in Ostindien, Ceylon, Java und anderen Orten angelegten Plantagen von Cinchonen chininreiche Rinde zu solch billigem Preise, dass an einem Wettbewerb der Rinden von wildwachsenden Bäumen, deren Einsammlung mit zu viel Arbeit und Mühe verknüpft ist, nicht mehr gedacht werden kann.

Für die Darstellung des Chinins von besonderer Wichtigkeit sind gegenwärtig die Rinden der folgenden Cinchonarten:

1. Cinchona succirubra. Stammt aus den Cordillerenthälern von Ecuador und Nordperu, und wird gegenwärtig vorzugsweise in Ostindien, auf Ceylon, Jamaica und Java kultivirt. Die vielfach in Form von Schnitzeln (shavings) in den Handel gebrachte Rinde enthält 1 bis $2^1/_2\%$ Chinin.

2. Cinchona officinalis. Stammt ebenfalls aus Ecuador und Peru und wird rein oder mit C. succirubra hybridisirt auf Ceylon, Java und in Ostindien kultivirt. Die Rinde enthält 2 bis 5% Chinin.

3. Cinchona Calisaya. Stammt aus den Thälern von Südperu und Bolivien. Sie wird in Plantagen, welche an denselben Plätzen angelegt sind, wo sie früher wild vorkam, in den Nebenthälern des Mafiriflusses und in den Yungas in Bolivien kultivirt. Die Rinde enthält 4 bis 8% Chinin. Eine sehr werthvolle Varietät der C. Calisaya ist die C. Calisaya var. Ledgeriana. Dieselbe wird vorzugsweise auf Java kultivirt und liefert Rinden, welche bis zu 12% Chinin enthalten. Es scheint, dass diese Varietät durch den Chininreichthum ihrer Rinden dazu berufen ist, in der Zukunft die erste Stelle unter den kultivirten Cinchonen einzunehmen.

Darstellung. Die lohnende Darstellung des Chinins ist nur in speziell hierfür eingerichteten Fabriken möglich. Dieselbe ist in ihren Grundzügen die folgende:

Die in feines Pulver verwandelten Chinarinden werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, um das Chinin und die anderen Alkaloide, welche in den Rinden an verschiedene Säuren gebunden sind — die wichtigsten der letzteren sind die Chinasäure, die Chinagerbsäure und die Chinovasäure — in Freiheit zu setzen.

Die Extraktion der Alkaloide wird nun nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt.

a) Beim Decanthirverfahren werden die alkalisch gemachten Rinden in Apparate mit rotirenden Rührwerken gebracht. Sie werden in denselben mit erwärmten, hochsiedenden Mineralölen, z. B. Paraffinöl, durchrührt, welche die Alkaloide aufnehmen. Nach einiger Zeit lässt man die Rinden sich absetzen, zieht hierauf die klare Oellösung ab und entzieht derselben durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Alkaloide. In gleicher Weise macht man noch einige Auszüge bis zur Erschöpfung der Rinden.

b) Beim Deplacirverfahren werden die alkalisch gemachten Rinden in cylindrischen, mit Senkböden versehenen Gefässen mit erwärmten Mineralölen oder Weingeist bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die Alkaloide werden dem Extraktionsmittel entweder mit verdünnter Schwefelsäure entzogen (bei Verwendung hochsiedender Oele) oder dieses abdestillirt (bei Verwendung von Weingeist, oder von niedrigsiedenden Oelen) und aus dem in der Destillirblase zurückbleibenden Harze die Alkaloide mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen.

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltene saure Lösung enthält je nach der Natur der verarbeiteten Chinarinden neben Chinin die folgenden Alkaloide:

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2$,
Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$,
Hydrocinchonidin $C_{19}H_{24}N_2O$,
Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$,
Hydrochinidin $C_{20}H_{26}N_2O_2$,
Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$,
Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$,
Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$,
Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$,
Chinicin $C_{20}H_{24}N_2O_2$
u. a. m.

Diese schwefelsaure Alkaloidlösung wird in der Hitze mit Soda neutralisirt, es krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge des Chinins als unreines Sulfat aus. Aus der Lauge wird das Chinin vollends durch Seignettesalz als schwer lösliches Tartrat abgeschieden. Die so erhaltenen, Chinin enthaltenden Gemenge werden in den verschiedenen Fabriken nach besonderen, als Geheimniss bewahrten Verfahren auf reines Chinin verarbeitet, welches sodann als Sulfat unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt wird. Es wird so zunächst das gewöhnliche Chininsulfat erhalten, welches den Ansprüchen der Pharm. Germ. II. genügte, dabei jedoch noch mehrere Procente Hydrochinin und Cinchonidin enthielt.

Darstellung des reinen (Nebenalkaloid freien) **Chininsulfats.** (Chininum sulfuricum puriss.)

Um das Chininsulfat völlig von den Nebenalkaloiden zu befreien, ist eine Ueberführung in das Bisulfat nöthig.

Chininbisulfat. Das Chininbisulfat, welches die Pharm. Germ. II. enthielt, hat mit Recht in dem neuen Arzneibuche keine Aufnahme gefunden. Dieses Salz bildet ziemlich grosse, farblose, wasserhelle, an der Luft verwitternde, rechtwinklige oder rhombische Prismen, oder nadelförmige oder mehr körnige Krystalle, letztere den Hutzuckerkrystallen ähnlich. Es erfordert bei 15° C 11 Theile, bei 22° S Th. Wasser, bei 15° C 33 Th. 90 procent. Weingeist zur Lösung, welche Lösungen bläulich fluoresciren.

Die Formel des Salzes ist $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2SO_4+7H_2O$. Mol.-Gewicht 548. Es verwittert schon bei 20 bis 25° C. und verliert sein Wasser bei 100° völlig.

Das Chininbisulfat zeichnet sich dadurch aus, dass es mit den hartnäckigen Begleitern des Chinins im gewöhnlichen Sulfate, dem Cinchonidin und Hydrochinin, sehr ungern Doppelsalze bildet; diese Eigenschaft wird zur Reindarstellung des Chinins benützt.

Zur Darstellung des Chininbisulfats werden 10 Theile gewöhnliches Chininsulfat in 15 Theilen destillirtem Wasser und 6,85 Th. verdünnter Schwefelsäure in einer, in einem Dampfbade stehenden Porzellanschale bei gelinder Wärme gelöst. Man achte hierbei sorgfältig darauf, dass die Temperatur 60° C. nicht übersteigt, um Zersetzungen des Chinins zu vermeiden. Man filtrire die warme Lösung durch Filtrirpapier und lasse erkalten. Nach eintägigem Stehen ist reines Chininbisulfat auskrystallisirt. Man giesst hierauf die Lauge ab und befreit das Salz von der noch anhaftenden Lauge durch Absaugen oder Ausschleudern. Man trocknet das Salz bei gelinder Wärme. Die Mutterlaugen kann man auf verschiedene Weise weiter verarbeiten, z. B. man verdünnt dieselben mit Wasser, neutralisirt die erwärmte Lösung mit Soda und krystallisirt das sich beim Erkalten ausscheidende Neutralsulfat unter Thierkohlezusatz aus Wasser um. Das so erhaltene Chininsulfat kann man aufs neue zum Bisulfatansatze verwenden. Die Schwierigkeiten, welche die rationelle Weiterverarbeitung dieser Mutterlaugen bieten, machen die Darstellung des reinen Chininsulfats im kleinen Massstabe unlukrativ.

Ueberführung des Bisulfats in das Monosulfat. Man nimmt 1 Theil Bisulfat, löst dasselbe in 80 Th. heissem, destillirtem Wasser und neutralisirt die Lösung mit einer Auflösung von krystallisirter Soda, bis die Lösung weder blaues noch rothes Lackmuspapier verändert. Hierauf durchrührt man mit etwas Thierkohle und filtrirt durch Papierfilter. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Sulfat wird gesammelt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften des Chinins. Das Chinin ist nach der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zusammengesetzt. Es wird aus der kalten wässerigen Lösung seiner Salze durch Lösungen von Alkalien, Alkalicarbonaten oder Ammoniak in weissen Flocken, aus warmen Lösungen harzig gefällt. Es bilden sich hierbei je nach der Temperatur der Lösung oder der Dauer des Verweilens des Niederschlages in der Lösung das Hydrat der Base mit $3H_2O$ oder die wasserfreie Base. Das Chinin-

hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ schmilzt bei 57°, das wasserfreie Chinin bei 173° C. Das wasserfreie Chinin löst sich in 1960 Th. Wasser von 15° C., ferner in gleichen Theilen Aether vom spez. Gewicht 0,730. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich, besonders wenn der Aether weingeistfrei ist, bei niederer Temperatur eine gallertige Masse aus, welche aus einer Verbindung von Chinin mit Aether besteht. Chinin löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Benzol, sehr schwer in Benzin. Die Chininlösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Für eine 2 proc. weingeistige Chininhydratlösung z. B. ist $[\alpha]_D = -144°$.

Viele saure Lösungen des Chinins zeigen blaue Fluorescenz (z. B. die schwefelsaure, weinsaure, phosphorsaure u. a. m.), andere Säuren rufen diese Erscheinung nicht hervor, wie z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, welche sogar die Fluorescenz anderer Salze aufheben. Viele Chininsalze färben sich am Lichte gelb, ferner kommt einer Anzahl derselben die Eigenschaft der Phosphorescenz zu. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung, Thalleiochinreaktion. (Das bei der Reaktion ausfallende grüne Harz wird Thalleiochin genannt, von *θάλλος* = grüner Zweig. Brandes.)

Schärfer ist die gleiche Reaktion mit Bromwasser angestellt. Es lässt sich damit noch $^1/_{20\,000}$ Chinin in einer Lösung nachweisen (Flückiger).

Chinin verbindet sich mit Säuren zu neutral reagirenden Salzen (welche der Formel nach basisch sind, z. B. Chininsulfat $2[C_{20}H_{24}N_2O_2]H_2SO_4 + 8H_2O$), ferner zu sauren Salzen (der Formel nach neutral, z. B. Chininbisulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$), ja selbst zu zweifach sauren Salzen (Chinintetrasulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2H_2SO_4 + 5H_2O$).

Therapeutische Verwendung finden ausser den offizinellen die folgenden Salze:

Chininbisulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$,
Chininbromhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . BrH + H_2O$ (weisse Nadeln),
Chininvalerianat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2$ (farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle),
Chinincitrat $2[C_{20}H_{24}N_2O_2] . C_6H_8O_7 + 7H_2O$ (weisse, prismatische Nadeln),
Chininsalicylat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_6O_3$ (weisse, feine Nadeln),
Chininhydroferrocyanat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_4Fe(CN)_6$ (krystallinisches, gelbes Pulver),
Chininarseniat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_3AsO_4 + 8H_2O$ (weisse, prismatische Nadeln),
Chinin-Harnstoff-Chlorhydrat (Chininum bimuriaticum carbamidatum)
$C_{20}H_{24}N_2O_2 . CO(NH_2)_2 . 2HCl + 5H_2O$ (farblose, rhombische Prismen) u. a. m.

Verdünnte Lösungen von Chininsalzen geben mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jodjodkalium, Quecksilberjodidjodkalium, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure Fällungen.

Chinin verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzolchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6$, Nadeln), Aldehyden (Chloralchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2HCl_3O$, amorph.), Aethern und Phenolen (Phenolchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6O$, feine Nadeln).

Constitution des Chinins. Die in der letzten Zeit von Königs, Skraup, Hoogewerff und van Dorp, Hesse, Ramsay und Dobbie u. a. angestellten umfangreichen Untersuchungen zur Aufklärung der Constitution des Chinins haben nur spärliche positive Resultate zu Tag gefördert.

Die Produkte, welche man bei der Oxydation und der Destillation mit Kalihydrat erhält, weisen auf ein Chinolinderivat hin:

Chromsäure oxydirt Chinin zu Chininsäure (Oxymethylchinolincarbonsäure) $C_9H_5N{<}^{OCH_3}_{COOH}$. Die durch Kochen von Chinin mit Salpetersäure oder durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat erhaltene Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) $C_5H_3N(COOH)_2$ und Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(COOH)_3$ verdanken ihre Entstehung vermuthlich einer weiter gegangenen, eingreifenderen Oxydation.

Bei der Destillation von Chinin mit Alkalien entstehen Chinolin und Abkömmlinge desselben. Ein Geruch nach Chinolin macht sich schon bemerkbar, wenn

man Chinin auf dem Platinblech verbrennt. Aus dem Verhalten des Chinins gegen heisse concentrirte Salzsäure und gegen Säurechloride kann weiterhin der Schluss gezogen werden, dass dasselbe eine Hydroxyl-(OH)-Gruppe und eine Oxymethyl-OCH_3-Gruppe enthält:

Acetylchlorid giebt mit Chinin ein Monoacetylderivat: Acetylchinin

$$C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.$$

Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinin in der Hitze entsteht neben Chlormethyl Apochinin:

$$\underset{\text{Chinin}}{C_{19}H_{21}N_2O(OCH_3)} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlormethyl}}{ClCH_3} + \underset{\text{Apochinin}}{C_{19}H_{21}N_2O(OH)},$$

welch letzteres seinerseits ein Diacetylderivat giebt.

Eigenschaften des Chininsulfats. Das reine Chininsulfat bildet weisse, zarte, lockere, biegsame, seidenglänzende Nadeln oder harte prismatische Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Es ist geruchlos und besitzt einen anhaltend bitteren Geschmack. Es braucht bei 15° C. etwa 800 Th., bei 100° etwa 25 Th. Wasser zur Lösung. Es ist ferner in etwa 90 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Weingeist löslich, etwas löslich in Glycerin, fast unlöslich in weingeistfreiem Aether und Chloroform. Es löst sich ziemlich leicht in einem Gemisch von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheil Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. In Wasser unter Zusatz von verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Die Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser fluorescirt bläulich.

Das Salz entspricht in unverwittertem Zustande der Formel:

$2\,[C_{20}H_{24}N_2O_2] \,.\, H_2SO_4 + 8\,H_2O$ mit dem Mol.-Gew. 890 und enthält in diesem Zustande 72,81% freie trockene Base, 11,01 % Schwefelsäure, 16,18 % Wasser.

Es verwittert sehr rasch an der Luft und verliert dabei bei längerem Liegen 6 Mol. Krystallwasser, so dass ein Salz mit der Formel $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 \,.\, H_2SO_4 + 2\,H_2O$ zurückbleibt. Dasselbe enthält noch 4,6 % Krystallwasser. Dieses entweicht vollends bei 100° C. Das völlig ausgetrocknete Chininsulfat zieht an der Luft sehr rasch wieder Wasser an, bis es die 2 Mol. Krystallwasser entsprechende Menge wieder enthält.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, bei weiterer Erhitzung wird es roth und verbrennt auf dem Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Aufbewahrung. Das Chininsulfat wird am besten in gut verschlossenen Glasgefässen vor Licht geschützt aufbewahrt. In Papierschachteln verliert es mit der Zeit bis zu $^3/_4$ seines Krystallwassergehalts, ja selbst in Blechdosen giebt es je nach der Art und Weise des Verschlusses bei langem Stehen einen grösseren oder kleineren Gewichtsverlust. Auch in Glasgefässen tritt eine Verwitterung des Salzes ein, wenn der Stopfen derselben häufig geöffnet wird.

Prüfung. I. Identitätsreaktionen.

Man schüttle 0,1 gr des Salzes mit 100 ccm destillirtem Wasser; man erhalte eine klare, nicht oder sehr schwach fluorescirende, bitter schmeckende Lösung.

a) 10 ccm der Lösung nehmen, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine blaue Fluorescenz an.

b) 10 ccm der Lösung geben mit einigen Tropfen Ammoniak oder Natronlauge versetzt eine milchige Trübung, aus welcher sich nach einigen Stunden ein weisser, flockiger Niederschlag absetzt.

c) 10 ccm der Lösung werden mit 2 ccm Chlorwasser versetzt und 2 ccm Ammoniak hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbe sich smaragdgrün (Thalleiochinreaktion). Beim Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Salzsäure schlage die Farbe in rothbraun um.

d) 5 ccm der Lösung werden mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt (Concentration 1 : 20000). Diese Lösung werde auf Zusatz von 2 Tropfen Bromwasser und einigen Tropfen Ammoniak smaragdgrün gefärbt.

e) 10 ccm der Lösung werden mit 2 ccm Chlorwasser, hierauf mit 0,5 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlösung und mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt. Es entstehe eine prächtig rothe Färbung (Vogel), welche rasch braun und missfarbig wird.

f) Einige ccm der Lösung werden durch Baryumnitrat, nicht dagegen durch Silbernitrat getrübt. (Unterschied von Chininhydrochlorid.)

II. Fremde Stoffe.

a) Chloroformalkoholprobe. 1 gr des Salzes löse sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheil absolutem Alkohol beim Erwärmen auf 40 bis 50° C. völlig auf. Die Lösung bleibe auch nach dem Erkalten klar. (Ammonsulfat und andere anorganische Salze, viele organische Körper bleiben ungelöst.)

b) Eine kleine Menge, auf dem Platinbleche verbrannt, hinterlasse keinen Rückstand (unorganische Verunreinigungen).

c) 0,1 gr des Salzes mit 2 bis 3 ccm conc. Schwefelsäure übergossen sollen eine gelbliche Lösung geben. Eine braune Farbe deutet auf fremde organische Stoffe, wie z. B. Zucker. Eine Rothfärbung auf Salicin. Gips und andere anorganische Körper bleiben unaufgelöst und sind im Glührückstand aufzusuchen.

d) 0,1 gr mit 2 bis 3 ccm conc. Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. übergossen sollen eine schwachgelbliche Lösung geben. Eine Braunfärbung deutet auf fremde organische Beimengungen, Rothfärbung auf Morphin.

III. Wassergehalt.

Das Arzneibuch verlangt ein etwas verwittertes Chininsulfat und lässt höchstens 15% Wassergehalt zu. Dies entspricht einem Salze mit 7 bis $7^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Ein Chininsulfat, z. B. mit der Formel $2\,[C_{20}\,H_{24}\,N_2\,O_2]\,.\,H_2\,SO_4 + 7\,H_2\,O$ gedacht, enthält 74,31 % freie Base und 14,45 % Wasser.

Bei der mit 1 gr Chininsulfat auszuführenden Wasserbestimmung muss der Eigenschaft des völlig entwässerten Chininsulfats, aus der Luft sehr rasch Wasser anzuziehen, Rechnung getragen werden. Man sorgt daher, dass das Erkalten des ausgetrockneten Salzes und das Wägen in getrockneter Luft vorgenommen wird.

IV. Prüfung auf Nebenalkaloide.

Die Ansprüche an die Reinheit des Chininsulfats haben sich mit Recht in den letzten Jahren erheblich verschärft. Früher war man zufrieden, wenn das Chininsulfat Liebig's Aetherprobe entsprach.

Diese Probe, welche zum Nachweise kleiner Beimengungen von Cinchonin recht brauchbar ist, wird in folgender Weise ausgeführt: 1 gr Chininsulfat wird in einem dickwandigen Probirröhrchen mit 10 ccm Aether vom spez. Gew. 0,728 und 2 ccm Ammoniak übergossen, hierauf das Röhrchen gut verkorkt und die Mischung kräftig durchschüttelt. Es sollen zwei, auch bei längerem Stehen völlig klar bleibende Schichten resultiren. Eine Trübung deutet auf Cinchonin.

Bei einem nicht zu geringfügigen Cinchonidingehalt des untersuchten Chininsulfats tritt je nach der Menge bald oder später eine Ausscheidung oder Auskrystallisation von (Chinin haltigem) Cinchonidin ein.

Immerhin kann ein Chininsulfat, welches 15 bis 20% Cinchonidin + Hydrochinin enthält, dieser Probe noch Genüge leisten.

Schärfer wie diese Probe ist die in die Pharm. Germ. I. und II. aufgenommene

Kerner'sche Probe.

2 gr Chininsulfat schüttle man bei 15° C. mit 20 ccm dest. Wasser und filtrire nach einer halben Stunde 5 ccm in ein Probirröhrchen. Hierauf mische man allmählich Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Alkaloid wieder aufgelöst ist. Es wurde hierbei die Bedingung gestellt, dass ein zulässiges Chininsulfat nicht mehr als 7 ccm Ammoniak erfordere.

Diese Probe beruht auf folgenden Thatsachen: Die verunreinigenden Nebenalkaloidsulfate sind in kaltem Wasser sehr viel leichter löslich als Chininsulfat. Diese kalt gesättigte Lösung eines durch Nebenalkaloidsalze verunreinigten Chininsulfates enthält also grössere Alkaloidmengen in Lösung als die bei der nämlichen Temperatur bereitete Lösung von reinem Chinin. Wird einer solchen Lösung Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, so scheiden sich zunächst die freien Alkaloide unlöslich aus. Zu ihrer Wiederauflösung bedarf es einer bestimmten Menge von Ammoniakflüssigkeit, welche um so grösser ist, je mehr Alkaloidsulfate vorher in Lösung gegangen waren.

Diesen Zweck erreicht jedoch die Probe in höchst unvollkommener Weise. Allerdings erfordert das Filtrat von chemisch reinem Chininsulfat nur 3,5 bis 3,8 ccm Ammoniak zur Lösung, ferner steigt der Ammoniakmehrverbrauch in ziemlich proportionaler Weise, wenn zunehmende Quantitäten von Nebenalkaloidsulfaten mechanisch dem Chininsulfat beigemischt werden. Wenn jedoch die fremden Alkaloidsulfate mit dem Chininsulfat zusammenkrystallisirt sind, so geht in den zur Titrirung gelangenden wässerigen Auszug nur ein kleiner Theil derselben über. Unter solchen Umständen war es möglich, dass die Probe in obiger Fassung ein Chininsulfat zuliess, welches bis zu 12% Nebenalkaloide enthielt[1]).

de Vrij und Schaefer wiesen 1886 auf den hohen Nebenalkaloidgehalt des der Kerner'schen Probe entsprechenden, in den Handel gelangenden Chininsulfates hin und theilten einige neue exakte Prüfungsvorschriften für Chininsulfat und Vorschläge zu zweckdienlichen Modifikationen der Kerner'schen Probe mit.

Kerner und Weller liessen darauf die Abänderung der Kerner'schen Probe folgen[2]), welche das neue Arzneibuch aufgenommen hat:

Probe von Kerner und Weller, (Arzneibuch f. d. deutsche Reich).

2 gr Chininsulfat, welches bei 40 bis 50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohre mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60 bis 65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probirröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Der Maximalammoniakverbrauch von 4 ccm, welchen diese Probe vorschreibt, ist so knapp bemessen, dass man daraus wohl die Absicht der Autoren des Arzneibuches erkennen kann, nur noch ein völlig reines Chininsulfat als offizinell zuzulassen, obwohl man angesichts der folgenden Thatsachen an der praktischen Verwirklichung dieser Idee in der vorgeschriebenen Probe etwas zu zweifeln geneigt ist:

Ein chemisch reines Chininsulfat, welches aus einem mehrmals umkrystallisirten Bisulfat hergestellt ist, liefert mit dieser Probe ein Filtrat, von welchem je nach der Natur des Filtrirpapiers die ersten 5 ccm 3,3 bis 3,8 ccm Ammoniak zur Klarlösung gebrauchen. Die zweiten 5 ccm erfordern schon 3,8 bis 4,1 ccm Ammoniak.

Wie erklärt sich dieses? Chininsulfat wird von Filtrirpapier je nach dessen Dicke oder Filtrirfähigkeit aus wässerigen Lösungen in wechselnder Weise absorbirt. Aus den zweiten 5 ccm des Filtrats nimmt das mit Chinin aus den ersten 5 ccm theilweise gesättigte Filtrirpapier weniger Chinin auf und steigt infolge dessen der Ammoniakverbrauch der ersteren, und zwar, was für die Pharmakopöeprobe bedenklich ist, bisweilen über die Maximalzahl hinaus.

Schaefer, welcher auf dieses Verhalten zuerst hinwies[3]), zeigte, dass eine gesättigte Chininsulfatlösung beim Filtriren durch ein mehrfach gelegtes Filter sogar alles Chinin verlieren kann, so dass das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak nicht einmal mehr eine Trübung giebt. Derselbe empfiehlt zu solchem Zwecke die gegen Alkaloidsalze völlig indifferente Glaswolle als Filtrirmaterial zu verwenden.

Bei Verwendung von Glaswolle braucht das Filtrat obiger Probe bei chemisch reinem Sulfat 4 bis 4,3 ccm Ammoniak. Solche Schwankungen deuten auf geringe, nach dem zweistündigen Abkühlen der Chininsulfatlösungen noch verbleibende Uebersättigungen.

---

[1]) Vergl. L. Schaefer. Arch. Pharm. 1886. S. 844. Das. 1887. S. 64.
[2]) G. Kerner u. A. Weller. Arch. Pharm. 1887. S. 723.
[3]) Pharm. Zeitg. 1887. 320. Arch. Pharm. 1887. 1041.

Es wäre wohl zweckmässiger gewesen, bei dieser Probe Glaswollfiltration und einen Maximalammoniakverbrauch von 4,5 ccm vorzuschreiben.

Man achte bei dieser Probe ferner genau auf die Abkühlungstemperatur von 15° C. Eine Erhöhung der Temperatur von 1° C. kann einen Ammoniakmehrverbrauch von 0,2 bis 0,3 ccm bedingen.

Den erwähnten, bisweilen einen grossen Ausschlag im Ammoniakverbrauch der Probe hervorrufenden Umständen steht eine ziemlich schwach ausgeprägte Empfindlichkeit derselben gegen kleine Cinchonidinbeimengungen gegenüber. Die ersten Procente in das Chininsulfat einkrystallisirten Cinchonidins werden bei der Probe so gut wie gar nicht angezeigt.

Immerhin ist die Probe mit genauer Berücksichtigung des oben Gesagten wesentlich schärfer wie die der früheren Pharmakopöe.

Da sich bei allen Prüfungsmethoden des Chininsulfats, welche auf der Basis der Kerner'schen Probe stehen, zusammengemischte Gemenge der Sulfate von Chinin, Cinchonidin und Hydrochinin völlig anders verhalten wie zusammenkrystallisirte, so haben die Proben, bei welchen während des Untersuchungsganges eine völlige Auflösung der Alkaloidsulfate eintritt, wesentliche Vorzüge vor den ersteren, weil sich deren Empfindlichkeit gegen Nebenalkaloide durch Gemische chemisch reiner Sulfate der genannten Alkaloide jeweils controliren lässt. Von solchen Proben seien hier die Oxalat- und die Chromatprobe angeführt.

Schaefer's Oxalatprobe.[1])

Dieselbe beruht darauf, dass Chininoxalat in Wasser viel schwerer löslich ist, wie die Oxalate der anderen Chinaalkaloide.

Chininoxalat löst sich bei	15°	in 1340	Theilen Wasser,
Hydrochininoxalat	do.	509	„
Cinchonidinoxalat	do.	140	„

1 gr Chininsulfat, kryst. (resp. 0,85 gr völlig ausgetrocknetes Sulfat) wird in ein kleines tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm dest. Wasser in der Siedehitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 gr neutralem kryst. Kaliumoxalat in 5 ccm Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von dest. Wasser auf 41,3 gr gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von ½ Stunde durch ein Glaswollbäuschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. Es darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen, wenn das untersuchte Sulfat rein war.

Ein Chininsulfat, welches durch Ueberführung von gewöhnlichem Chininsulfat in Bisulfat und Verwandlung des letzteren in Neutralsulfat dargestellt ist (siehe oben S. 455) entspricht der Probe.

Auf Zusatz von 1% Cinchonidinsulfat zu solchem Chininsulfate entsteht im Filtrate mit Natronlauge eine Trübung.

1½% Cinchonidinsulfatbeimischung werden auf gleiche Weise bei einem Chininsulfate erkannt, welches durch 2malige Krystallisation von Bisulfat gereinigt war.

2 bis 2½% Beimischung rufen dieselbe Reaktion bei einem Chininsulfat hervor, welches aus einem 4mal umkrystallisirten Bisulfat gewonnen war[2]).

Man ersieht hieraus

a) wie schwierig die letzten Nebenalkaloidbeimengungen aus dem Chininsulfat zu beseitigen sind, und

b) dass ein Chininsulfat, welches der Oxalatprobe genügt, im Maximum 2% Nebenalkaloide (Hydrochinin + Cinchonidin) enthält.

de Vrij's Chromatprobe.

Diese Probe basirt auf demselben Prinzip wie die Oxalatprobe. Die Sulfate werden mit Kaliumchromat in die Chromate übergeführt. Das durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser sich auszeichnende Chininchromat krystallisirt aus, die Chromate der anderen Alkaloide verbleiben in der Mutterlauge:

1 gr Chininsulfat wird in 45 ccm kochendem Wasser gelöst und 0,25 gr reines neutrales Kaliumchromat zugefügt. Die Flüssigkeit wird auf 15° C. abgekühlt. Nach einer Stunde wird das auskrystallisirte Chininchromat auf einem Filter gesammelt, mit wenig

---

[1]) Arch. Pharm. 1887. S. 1040.
[2]) Pharm. Zeitg. 1887. No. 100.

Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 45 ccm beträgt. Zu 10 ccm der abfiltrirten Lauge füge man 1 Tropfen Natronlauge oder so viel, dass die Mischung gegen Phenolphtaleïnpapier alkalisch reagirt.

Es soll eine klare Lösung entstehen, welche sich auch nicht trübt, wenn dieselbe auf 50° C. erwärmt wird.

Eine Trübung deutet auf Verunreinigungen mit Nebenchinaalkaloiden der Chinarinde.

Die Empfindlichkeit dieser Probe ist wohl annähernd dieselbe wie die der Oxalatprobe.

Zur Isolirung des reinen Cinchonidins aus dem mit Hülfe der Aether-, Oxalat-, Chromat- oder Bisulfatprobe von de Vrij[1]) aus Cinchonidin enthaltendem Chinin abgeschiedenen chininhaltigen Cinchonidin benützt man

Schaefer's Tetrasulfatprobe.[2])

Diese Probe beruht darauf, dass Cinchonidin ein in Alkohol viel schwerer lösliches Tetrasulfat bildet wie Chinin (und Hydrochinin) und dass auch die Tetrasulfate dieser Alkaloide eine ähnliche geringe Neigung zu Doppelsalzbildungen zeigen, wie die Bisulfate derselben:

1 gr des Gemenges der freien Basen (Cinchonidin mit Chinin und Hydrochinin) werde in 9 gr absolutem Alkohol und 3 gr 5proc. Schwefelsäure in einem kleinen Pulverglase gelöst. Das Auskrystallisiren des in der überschüssigen Säure schwer löslichen Cinchonidinsalzes wird durch öfteres Umschütteln und Abkühlen der Mischung unterstützt. Nach eintägigem Stehen wird abfiltrirt, die Lauge mittels einer Saugpumpe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol tropfenweise nachgewaschen. Das ausgewaschene Salz wird an der Luft getrocknet und gewogen. Dasselbe entspricht der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O.2S_2HO_4 + 2H_2O$. Von reinem Cinchonidin gehen bei diesem Verhältnisse 0,05 gr freie Base in die Lösung über.

Aus dem bei dieser Probe erhaltenen Cinchonidintetrasulfat kann man durch Ausfällung der wässerigen Lösung des Salzes mit Natronlauge chemisch reines Cinchonidin vom Schmelzpunkt 199° C. gewinnen.

Dispensation. Ueber die Dispensation des Chininsulfats in Betreff der technischen Recepturverhältnisse wären folgende Umstände zu erwähnen. Verschreibt der Arzt eine Mixtur aus Chininsulfat und wässeriger Flüssigkeit bestehend, ohne den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu bemerken, so ist es allgemeiner Usus, das Chininsulfat in klarer Lösung zu verabfolgen und zwar auf je 0,05 gr Chininsulfat einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, auf 0,5 gr Chininsulfat 8 Tropfen, auf 1 gr nur 15 Tropfen dieser Säure zuzusetzen. Treten in die Mischung saure Zuckersäfte ein, so genügt auch wohl die Hälfte der verdünnten Säure. Hierbei ist zu beachten, dass man dieselbe nicht direkt auf das in die Flasche eingetragene Chininsalz auftropft, sondern dieses zuvor mit etwas Wasser oder dem vorgeschriebenen Sirup zu durchmischen hat. Im anderen Falle bildet sich aus dem Chininsalz und der Säure eine feste Masse, welche oft eine halbe Stunde Zeit beansprucht, um in das später zugesetzte Wasser in Lösung überzugehen.

Wird das Chininsulfat mit *Succus Liquiritiae*, Schleimsubstanzen (Traganth, Salep), gerbstoffhaltigen Substanzen in Mixturen verbunden, so ist es nothwendig, das Lösungsmittel in zwei Hälften zu verwenden, mit der einen Hälfte das Chininsalz unter Beihilfe der verdünnten Säure zu lösen, mit der anderen Hälfte des Lösungsmittels die vorerwähnten Substanzen zu vermischen und dann beide Flüssigkeiten zu vereinigen. Im anderen Falle bilden sich gewöhnlich klumpige oder zähe oder flockige oder fadenähnliche, höchst unappetitliche Abscheidungen.

In Pulvern wird Chininsulfat gemeiniglich mit Zucker vermischt. Hierbei ist es nothwendig, die Mischung unter nur leisem Drucke des Pistills auszuführen. Bei starkem Druck setzt sich das Chinin mit Zucker wie Harz an die Reibfläche und ist dann schwer von dieser abzustossen.

In Pillen mit Extrakten resultirt in den allermeisten Fällen eine bröckelige

---

[1]) Arch. Pharm. 1886. 846.
[2]) Pharm. Zeitg. 1887. 97.

Masse, aus welcher sich keine Pillen formiren lassen. Dieser Uebelstand wird leicht gehoben durch Zusatz einer geringen Menge Säure, z. B. auf 1,0 gr Chininsulfat circa 5 Tropfen Salzsäure oder 0,3 gr Weinsäure. Ausserdem ist ein Zusatz von einigen Tropfen Glycerin sehr geeignet, der Masse Plasticität zu verleihen. Auf 10,0 gr Pillenmasse nehme man 5—8 Tropfen Glycerin.

Das beste Geschmackscorrigens für Chinin ist Kaffeeaufguss oder Chloroform.

Die hypodermatische Anwendung ist vielfach versucht worden, jedoch erfolgen in vielen Fällen Schmerzhaftigkeit der Injektionsstelle, nicht selten auch Entzündung und Abscedirung oder Schorfbildung derselben. Die Injektionslösung besteht aus 1,0 gr Chininsulfat, 9,0 gr destill. Wasser und soviel (5) Tropfen Salzsäure, als innerhalb 5 Minuten ausreichen, das Chininsalz in Lösung zu bringen. Zu diesen hypodermatischen Injektionen ist *Chinin. hydrochloricum* viel geeigneter und zuträglicher.

Dosen für Clysma sind in Grammen 0,2—0,5—1,0, für ein Suppositorium 0,25—0,5 (Ol. Cacao 4, Cera flava 1), gegen Ascariden besonders hilfreich. Zu Einspritzungen in die Nase (bei Heufieber) 1,0 auf 500,0 Wasser.

Wirkung, Anwendung und **Dosirung.** Chinin ist ein heftiges Gift für die niedersten thierischen Organismen (Infusorien). Es wirkt toxisch auf Insekten und kleinere Thiere.

Chinin hat ferner fäulnisswidrige, gährungshemmende Eigenschaften, doch ist seine Wirkung gegen Bakterien und Gährungspilze eine verhältnissmässig schwächere wie gegen animalische Organismen. Es hemmt die Weiterentwicklung von Pilzvegetationen in Lösungen, welchen 1 bis 8 pro Mille Chininsalz beigefügt sind.

Beim Menschen bewirken kleine Gaben innerlich eine vermehrte Secretion des Magensaftes und dadurch eine Beförderung der Verdauung. Ferner wird durch solche eine Steigerung des Blutdrucks herbeigeführt. Grössere Gaben bewirken eine Herabsetzung der Körpertemperatur und zwar tritt die antipyretische Wirkung viel leichter beim fieberkranken wie beim gesunden Menschen ein. Grössere Chiningaben rufen Verkleinerung der Milz hervor; sie wirken ferner auf das Gehirn, indem sie einen Zustand veranlassen, welchen man als „Chininrausch“ bezeichnet. Dieser besteht in Schwindel, Ohrensausen, Betäubung und Schlafsucht.

Grosse Chiningaben wirken auf das Herz und zwar blutdruckvermindernd. Nach dem Gebrauche von Chinin bemerkt man häufig Schweisse und Hautausschläge. Solche Ausschläge zeigen sich besonders häufig in Chininfabriken bei Arbeitern, welche mit chinaalkaloidhaltigen Dämpfen, Lösungen oder Staub in Berührung kommen. Diese Exantheme beginnen gewöhnlich mit einer Knötchenbildung im Gesicht und an den Armen und einer Anschwellung der Augenlider und Genitalien. Bei der Weiterentwicklung solcher, oft langwieriger Ausschläge bilden sich Krusten oder Schrunden.

Die ausgezeichneten Erfolge des Chinins bei einer grossen Anzahl von Krankheiten und die verhältnissmässig geringe Giftigkeit desselben räumen diesem Medikamente eine der ersten Stellen im Arzneischatze ein.

Seine Hauptanwendung findet es bei Malariakrankheiten und ist das Chinin bis jetzt das einzige Mittel geblieben, welches eine spezifische, heilende Wirkung bei Sumpf- und Wechselfiebern zeigt.

Auch gegen die Nachkrankheiten des Wechselfiebers (Milztumoren) wird Chinin mit bestem Erfolge gegeben.

Eine grosse Beachtung hat das Chinin in den letzten Jahren als prophylaktisches Mittel gegen die Malaria gefunden.

Die therapeutische Anwendung des Chinins erstreckt sich weiterhin auf eine ganze Reihe von krankhaften Zuständen: Bei allen Krankheiten, welche mit Fieber verbunden sind, wird es als Antipyreticum verwendet, besonders bei Typhus, Puerperalfieber, hektischem Fieber, Pneumonien u. a. m. Dosis pro die 0,75 bis 1,5 gr und mehr. Es findet ferner Verwendung als antiseptisches Mittel bei Halsentzündungen, Diphtheritis, Augenentzündungen, ferner als Mittel gegen Parasiten.

Als Tonicum wird es meistens in Form des Tannates angewendet.

Einzelgaben von 1 gr Chininsulfat und darüber rufen bisweilen leichte Intoxicationen hervor.

Chininum tannicum.

Gerbsaures Chinin; Chinintannat; Tannate de quinine; Tannate of quinia.

Gelblich weisses, amorphes, geruchloses Pulver von sehr schwach bitterem und kaum zusammenziehendem Geschmacke, in 100 Theilen 30 bis 32 Theile Chinin enthaltend. In Wasser ist Chinintannat nur wenig, etwas mehr in Weingeist löslich. Jede dieser Lösungen wird durch Eisenchloridlösung blauschwarz gefärbt.

Der mit Hülfe von Salpetersäure durch Schütteln und darauf folgendes Filtriren bereitete, wässerige Auszug des Chinintannats (1 = 50) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Silbernitrat- und durch Baryumnitratlösung nicht sofort getrübt.

1 g Chinintannat, in 4 ccm Wasser suspendirt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und die Mischung dreimal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, liefere nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,3 g Chinin. Wird das aus einer grösseren Menge Chinintannat in obiger Weise abgeschiedene Chinin in Chininsulfat übergeführt, so muss das letztere in seinem Verhalten der für dieses Salz vorschriebenen Probe entsprechen.

1 g Chinintannat darf, bei Luftzutritt erhitzt, einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Darstellung. Wenn man die Lösungen von Chininsalzen mit solchen von Gerbsäure versetzt, so erhält man Niederschläge von gerbsaurem Chinin, und zwar kann die Ausfällung des Chinins ziemlich vollständig sein bei Zusatz verschiedener Mengen von Tannin, d. h. der durch Zusatz einer gewissen Menge von Gerbsäure gebildete Niederschlag von Chinintannat hat die Fähigkeit, weitere Quantitäten von Gerbsäure auszufällen. Will man daher ein Chinintannat von gleicher Zusammensetzung erlangen, so muss man sich streng an bestimmte gleiche Verhältnisse halten. Man stellt das Chinintannat aus dem Sulfat dar und bringt letzteres durch Zusatz von etwas Säure in Lösung, um zu grosse Verdünnungen bei der Ausfällung zu vermeiden. Da das gebildete Tannat etwas Schwefelsäure mitreisst und das Arzneibuch einen Schwefelsäuregehalt des Präparates untersagt, so empfiehlt es sich die Ansäuerung durch Zusatz von Essigsäure zu bewirken. Man verfährt wie folgt:

1 Th. Chininsulfat werde in 30 Theilen kaltem dest. Wasser, welchem man etwas Essigsäure zusetzt, gelöst. In diese Lösung wird in dünnem Strahle eine solche von 1,8 Theile Tannin in 18 Theilen kaltem dest. Wasser eingerührt. Es werde hierauf der grössere Theil der überschüssigen Säure durch sehr langsamen Zusatz von Ammoniak unter beständigem Rühren abgestumpft. Dann lasse man die Mischung an einem kalten Orte stehen, damit der Niederschlag sich absetze. Diesen sammle man auf einem Filter und wasche ihn wiederholt mit einer kleinen Menge kaltem Wasser. Hierauf wird der Niederschlag abgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. Bei einer Wärme von über 40° C. tritt leicht eine Schmelzung des feuchten Tannats ein, wodurch dasselbe braun wird. Das getrocknete Chinintannat wird zu feinem Pulver zerrieben.

Eigenschaften. Das offizinelle Chinintannat bildet ein gelblich-weisses, amorphes, geruchloses Pulver von sehr schwach bitterem, etwas adstringirendem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in Weingeist etwas leichter löslich. In kochendem Wasser löst es sich leichter, in heissem Weingeist sehr

leicht auf. Das offizinelle Chinintannat enthält 30 bis 32 % Chinin. Es entspricht dieses annähernd der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,C_{14}H_{10}O_9$.

Aufbewahrung. Das Präparat werde in gut verschlossenem Glasgefässe im Dunkeln aufbewahrt.

Prüfung. 1. Kleine Mengen des Präparates geben mit kaltem Wasser oder Weingeist geschüttelt Lösungen, welche auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blauschwarz gefärbt werden. Beim Kochen mit Wasser oder Weingeist erhält man Lösungen, welche mit demselben Reagens Niederschläge von Eisentannat ergeben.

2. „Der mit Hülfe von Salpetersäure durch Schütteln und darauf folgendes Filtriren bereitete, wässerige Auszug des Chinintannats (1 : 50) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Silbernitrat- und durch Baryumnitratlösung nicht sofort getrübt."

Dies ist sehr unklar ausgedrückt. Wahrscheinlich wollten die Autoren des Arzneibuches sagen, dass der aus Chinintannat durch Schütteln mit salpetersaurem Wasser bereitete Auszug u. s. w. In diesem Falle wäre noch die dem Wasser zugesetzte Salpetersäuremenge anzugeben gewesen.

Das Verlangen, dass durch Baryumnitratlösung nicht sofortige Trübung entstehe, ist nicht sehr präcise gefasst und überdies ganz unzweckmässig; denn das aus einer Lösung von Chininsulfat gefällte Tannat ist immer schwefelsäurehaltig, ausserdem schadet ein gewisser Schwefelsäuregehalt des Chinintannats gar nichts. Man prüfe wie folgt:

Zu 1 gr Chinintannat füge man 50 ccm destillirtes Wasser und 10 Tropfen Salpetersäure. Man schüttele einige Zeit und füge einigen ccm des Filtrats eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoffwasser bez. Silbernitrat- bez. Bariumnitratlösung zu. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung bewirken (Abwesenheit gewisser Metalle. Verunreinigungen des Präparats mit Kupfer- oder Bleisalzen z. B. geben zu schwarzen Färbungen oder Fällungen Veranlassung). Silbernitratlösung soll höchstens eine Opalescenz hervorrufen. Eine leichte Trübung auf Zusatz von Baryumnitratlösung ist zulässig.

3. 1 gr Chinintannat werde auf dem Platinbleche verbrannt. Es darf kein wägbarer Rückstand bleiben (anorganische Beimengungen).

4. Man suspendire 1 gr Chinintannat in einem schmalen, graduirten Cylinder in 4 ccm Wasser. Hierauf versetze man mit 7 ccm Aether und durchschüttle die Mischung. Nach der Trennung der beiden Schichten hebe man mittels einer Pipette die obere ab und verdunste dieselbe in einem tarirten Schälchen. In gleicher Weise mache man 2 weitere ätherische Auszüge mit je 7 ccm Aether. Den Rückstand der 3 Aetherauszüge trockne man bei 100° C. aus; derselbe wiege mindestens 0,3 gr.

Zur Beurtheilung der Reinheit des in dem Tannat enthaltenen Chinins nehme man eine etwas grössere Menge von Chinintannat, etwa 6 gr, in Arbeit und verfahre zur Isolirung des darin enthaltenen Chinins genau nach obigen Verhältnissen. Das dabei erhaltene Chinin löse man unter mässigem Erwärmen in der 20fachen Menge Weingeist auf und neutralisire die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf verdunste man den Weingeist und verfahre mit dem im Rückstande bleibenden Chininsulfat wie unter Prüfung des Chininum sulfuricum angegeben, s. S. 459.

Anwendung. Das Chinintannat vereinigt in sich die Wirkungen des Chinins und der Gerbsäure, lässt aber die des Chinins sich nur langsam entwickeln. Daher eignet sich diese Chininverbindung da, wo man eine allmähliche, also roborirende Wirkung des Chinins beabsichtigt. In Fällen, in welchen eine schnelle Chininwirkung erwünscht ist, wird es nicht gegeben. Als Roborans, bei Diarrhöe, gegen Nachtschweiss, bei Keuchhusten giebt man es zu 0,2 bis 0,5 gr 3mal täglich in Pulvern oder Pillen. Aeusserlich hat es in Haarpomaden als Mittel gegen das Haarausfallen Anwendung gefunden.

Chininum tannicum insipidum. Ueber die Darstellung des von Rozsnyay zuerst angegebenen geschmacklosen Chinintannats, welches Aufnahme in die Pharm. Hungarica II. gefunden hat, vergl. Pharm. Ztg. 1888. 439. No. 59.

Chloralum formamidatum.

Chloralformamid; Chloralamid.

Weisse, glänzende, geruchlose Krystalle von schwach bitterem Geschmacke, bei 114 bis 115° schmelzend, langsam in etwa 20 Theilen kaltem Wasser, sowie in 1,5 Theilen Weingeist löslich. — Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Die Lösung von Chloralformamid in Weingeist (1 = 10) darf blaues Lackmuspapier nicht röthen und sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Erhitzt, sei Chloralformamid flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 4,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

Geschichtliches. Unter dem Namen „Chloralamid“ wurde 1889 eine, von der Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering zum Patent angemeldete Verbindung von Chloral mit Formamid durch v. Mering, Reichmann, Hagen u. Hüfler als Schlafmittel empfohlen. Das Arzneibuch hat diese Verbindung unter dem zutreffenderen Namen „Chloralum formamidatum“ aufgenommen. Die homologe Verbindung Chloralacetamid war schon lange bekannt und zwar von Jacobsen dargestellt und von Schiff, Wallach u. A. studirt worden.

Darstellung. Dieselbe geschieht einfach durch Vereinigung gleicher Moleküle wasserfreien Chlorals (nicht Chloralhydrat) und Formamid. Ueber Chloral s. unter Chloralhydrat.

Formamid $H.CONH_2$ ist das Amid der Ameisensäure und wird technisch durch Erhitzen von Ammoniumformiat (ameisensaures Ammon) unter Druck auf 230° gewonnen:

$$\underset{\text{Ammoniumformiat.}}{HCO\,O\,NH_2\,H_2} = H_2O + \underset{\text{Formamid.}}{H.CO\,NH_2}$$

Es ist eine fast farblose, sirupartige (der officin. Milchsäure äusserlich ähnliche) Flüssigkeit, welche bei 192—195° unter theilweiser Zersetzung destillirt.

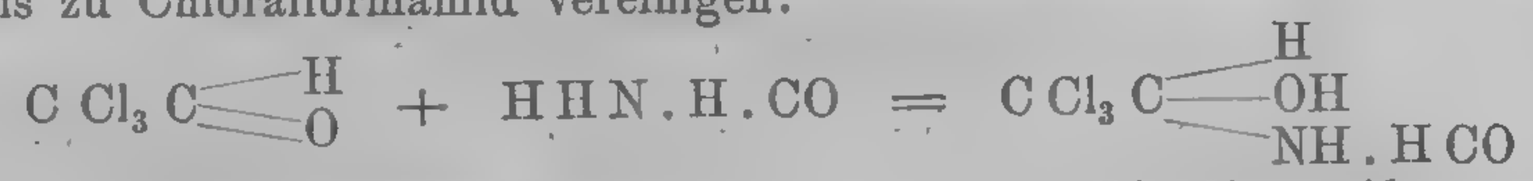
Man mischt bei kleineren Mengen in einem Krystallisirschälchen, bei grösseren Mengen in einer Porzellanpfanne 147 Th. wasserfreies Chloral und 45 Th. Formamid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Beide Flüssigkeiten zeigen zunächst keine Neigung, sich mit einander zu verbinden, nach kurzem Umrühren jedoch wird die Mischung unter erheblicher Erwärmung klar. Man stellt sie nun wohlbedeckt einige Zeit zur Seite.

Ist sie nach dem Erkalten auf mittlere Temperatur nicht freiwillig krystallinisch erstarrt, so zwingt man sie zum Krystallisiren durch Reiben („Kitzeln“) mit einem Glasstabe. Hat man krystallisirtes Chloralformamid zur Hand, so kann man das Krystallisiren durch Eintragen eines kleinen Kryställchens sehr beschleunigen. Auch das Festwerden der flüssigen Mischung erfolgt unter Abgabe von Wärme. Die völlig erkaltete und fest gewordene Masse krystallisirt man schliesslich aus Wasser oder 30proc. Alkohol mit der Vorsicht um, dass man eine Erwärmung über 60° C. hinaus sorgfältig vermeidet. D. R. P. 50586.

Die Darstellung im pharmazeutischen Laboratorium verbietet sich, da das Präparat unter Patentschutz steht, von selbst. Sie ist auch nicht rentabel wegen der in den Mutterlaugen verbleibenden beträchtlichen Antheile. Sie empfiehlt sich jedoch zu

Uebungszwecken. In diesem Falle sollte man aber, da das wasserfreie Chloral doch bezogen werden wird, gleich auch andere Derivate, z. B. Chloralhydrat, Chloralalkoholat in kleinen Mengen darstellen.

Der chemische Vorgang besteht einfach darin, dass sich Chloral und Formamid unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatomes in der Aldehydgruppe des Chlorals zu Chloralformamid vereinigen:

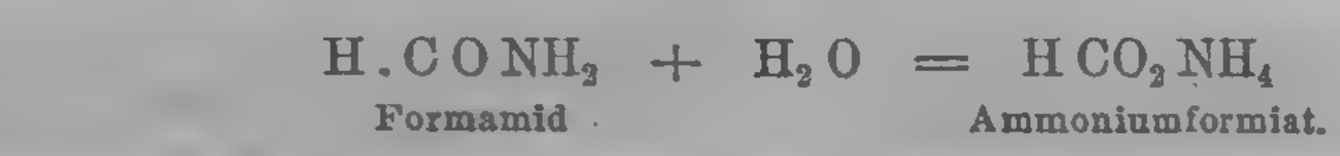


Chloral — Formamid — Chloralformamid.

Eigenschaften. Das Chloralformamid bildet schneeweisse, glänzende, weisse Kryställchen. Es schmilzt bei 114—115° und zerfällt bei dem Versuche, es zu destilliren, in seine Componenten, d. i. Chloral und Formamid. Es löst sich langsam in etwa 20 Th. kalten Wassers, rascher in etwa 1,5 Th. Alkohol. Das Auflösen in Wasser darf höchstens durch sehr mässige Erwärmung unterstützt werden, da die wässerige Lösung schon wenig über 60° hinaus unter Rückbildung von Chloral und Formamid zerlegt wird. Die Formel des Chloralformamides ist $CCl_3CHO.HCONH_2$, das Mol.-Gewicht ist = 196,5.

Eine eigentliche Identitätsreaktion für dieses Präparat giebt es zur Zeit noch nicht. Die Angabe des Arzneibuches: „Die Krystalle geben beim Erwärmen mit Natronlauge eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung“ trifft auch für das Chloralhydrat zu, welches sich übrigens durch seinen eigenthümlichen Geruch und durch die leichte Löslichkeit in Wasser von dem Chloralformamid unterscheidet. Durch diese Reaktion wird daher lediglich die Gegenwart von Chloral in irgend einer Form nachgewiesen. Dagegen fehlt es an einem einfachen Hilfsmittel, das Vorhandensein des Ameisensäurerestes festzustellen. Von anderer Seite ist in dieser Beziehung mit Unrecht Werth darauf gelegt worden, dass bei dem Erwärmen mit Natronlauge zugleich Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, als Zersetzungsprodukt des zurückgebildeten Ammoniumformiates. Ammoniakentwickelung tritt unter diesen Bedingungen auch bei anderen — und gerade als Schlafmitteln empfohlenen — Chloralderivaten, z. B. bei dem Chloralurethan und dem Chloralammonium ein. Ein sichereres Kennzeichen wäre die Entwickelung von Kohlenoxyd beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure. Indessen müssen wir hiervon aus mehrfachen Gründen abrathen.

Das Charakteristische des Chloralformamides besteht eben darin, dass es eine (ziemlich lose) Verbindung von Chloral mit Formamid ist. Alle Veränderungen, welche für das Chloral und das Formamid bekannt sind, werden daher auch für die Verbindung beider zutreffen. Dahin gehören z. B. die leichte Spaltbarkeit des Chlorals in Chloroform und die Ueberführung des Formamides in Ammoniumformiat unter dem Einflusse von ätzenden Alkalien.



Formamid — Ammoniumformiat.

Das Chloralformamid enthält nach seiner Bereitung und nach seiner Formel 76,6% wasserfreies Chloral und 23,4% Formamid.

Prüfung. Das Formamid bilde weisse, geruchlose Krystalle, welche in etwa 20 Th. kaltem Wasser löslich sind. (Chloralhydrat bildet durchsichtige Krystalle, welche stechend riechen und sehr leicht in Wasser löslich sind.)

Die Lösung von Chloralformamid in 9 Th. Weingeist darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (freie Ameisensäure, Salzsäure als Zersetzungsprodukte des Präparates). Die wässerige Lösung reagirt ganz schwach sauer. — Die nämliche alkoholische Lösung soll sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Eine weisse Trübung könnte von Salzsäure (in einem zersetzten Präparate), aber auch von freiem Formamid herrühren, doch würde sich diese Verunreinigung schon durch das Sinken des Schmelzpunktes zu erkennen geben. Die Beobachtung ist sofort anzustellen, da nach einiger Zeit in der mit

Silbernitrat versetzten alkoholischen Lösung auch bei reinen Präparaten eine röthliche Färbung in Folge Reduktion des Silbernitrates eintritt.

Erhitzt, sei Chloralformamid flüchtig (Rückstand: unorganische Verunreinigungen), ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf eine Verwechslung mit Chloralalkoholat, auch Urethan, welche beide beim Erhitzen Weingeist abspalten und daher leicht entzündliche Dämpfe von Alkohol abgeben. Die Fassung des Arzneibuches ist nicht ganz korrekt; es müsste heissen: Chloralformamid entwickele beim Erhitzen nicht leicht entzündliche Dämpfe, denn brennbar sind die Dämpfe des Chloralformamides, wie der Versuch lehrt, ohne allen Zweifel. Man kann bei einiger Aufmerksamkeit nebeneinander die brennbaren Dämpfe des Chlorals und der Cyanwasserstoffsäure beobachten.

Aufbewahrung. Vorsichtig! Gegen Licht ist das Chloralformamid, soweit die Erfahrungen bis jetzt reichen, nicht empfindlich.

Anwendung. Chloralformamid wird als Schlafmittel benutzt. Seine Wirkung beruht auf dem Umstande, dass es in der Blutbahn in Chloral und Ammoniumformiat gespalten wird. Als Vorzug vor dem Chloralhydrat wird ihm nachgerühmt, dass es die Athmung und Herzthätigkeit nicht beeinflusst, den Blutdruck nicht herabsetzt und die Verdauung nicht stört, was jedoch nach Langgaard nur in bedingtem Maasse der Fall ist. Die schlafbringende Dosis ist 1—2—3 gr. Das Arzneibuch giebt als grösste Einzelgabe 4 gr, als grösste Tagesgabe 8 gr an.

Ausgeschieden wird das Chloralformamid, ebenso wie das Chloralhydrat, durch den Urin als Urochloralsäure s. unter Chloralhydrat.

Lösungen von Chloralformamid in Wasser sind aus den angeführten Gründen ohne Erwärmung darzustellen.

Chloralum hydratum.

Chloralhydrat; Trichloraldehyd-Hydrat; Hydras chloralis; Hydrate de chloral; Chloral; Chloral-hydrate; Hydrate of chloral.

Trockene, luftbeständige, farblose, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von stechendem Geruche, schwach bitterem, ätzendem Geschmacke, leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich, in 5 Theilen Chloroform sich langsam lösend. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen, und durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden. Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 3,0 g. Grösste Tagesgabe 6,0 g.

Geschichtliches. Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von Liebig bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt; Dumas ermittelte 1834 die Zusammensetzung des Chlorals, Städeler zeigte, dass dasselbe auch bei der Destillation von Stärke mit Braunstein und Salzsäure entstehe. 1869 erkannte O. Liebreich in dem Chloralhydrat ein sicheres Schlafmittel. Seit dieser Zeit hat es sich rasch in dem Arzneischatz eingebürgert und ist noch von keinem anderen Mittel übertroffen worden. Liebreich hat sich auch um die Ausbildung der Darstellung des Chloralhydrates in grösserem Maassstabe erhebliche Verdienste erworben.

Man beachte, dass man in der Chemie unter Chloral stets die wasserfreie Verbindung $CCl_3.CHO$ versteht, während deren Hydrat $CCl_3CHO.H_2O$ stets als „Chloralhydrat“ bezeichnet wird. Die unter Medicinern übliche Gewohnheit, das Chloralhydrat schlechtweg als Chloral zu bezeichnen, ist ein verwerflicher Missbrauch.

Darstellung. Dieselbe erfolgt fabrikmässig, und zwar zur Zeit lediglich nach dem Liebig'schen Verfahren; dasjenige von Städeler hat sich in die Praxis Eingang nicht zu verschaffen vermocht. Die Darstellung im pharm. Laboratorium ist unlohnend und selbst als Uebungspräparat nur dann zu empfehlen, wenn alle nothwendigen Apparate und Vorrichtungen vorhanden sind und dem Arbeitenden die nöthige Erfahrung zur Seite steht. — Dagegen ist es unbedingt zweckmässig, wasserfreies Chloral zu kaufen und zu Uebungszwecken dasselbe in die bekannteren Additionsprodukte (s. w. unten) überführen zu lassen.

Die Darstellung beruht darauf, dass durch Einwirkung von Chlor auf Alkokohol zunächst Chloralalkoholat und aus diesem wasserfreies Chloral erzeugt wird, welches letztere man durch Zusatz berechneter Mengen Wasser in Chloralhydrat überführt.

Man leitet getrocknetes Chlorgas in absoluten Alkohol und zwar zunächst unter guter Kühlung, um die anderenfalls eintretende stürmische Reaktion zu mässigen. Das Chlor wirkt auf den Alkohol unter Freiwerden von Salzsäure ein, welche in einem vorgelegten Absorptionsgefässe durch Auffangen in Wasser unschädlich gemacht wird. Man setzt das Einleiten von Chlor in der Kälte so lange fort, bis Salzsäure nicht mehr entweicht. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird die Einleitung von Chlor unter allmähliger Steigerung der Temperatur, zuletzt bis auf fast 100°, wobei nun wiederum Salzsäure entweicht, so lange fortgesetzt, bis das Reaktionsprodukt sich fast klar in Wasser auflöst. Das Einleiten von Chlor muss ohne Unterbrechung geschehen und dauert auch bei kleineren Mengen mehrere Tage.

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Chloralalkoholat, welches sich durch Vereinigung des gebildeten Chlorals mit noch vorhandenem, unverändertem Alkohol gebildet hatte.

Man behandelt (schüttelt) dieses Produkt wiederholt mit conc. Schwefelsäure, welche den Alkohol aufnimmt und gewinnt durch Destillation das bei 94° siedende wasserfreie flüssige Chloral, welches durch Rektifikation über Calciumcarbonat entsäuert bez. rein erhalten wird.

Zur Ueberführung des wasserfreien Chlorals in Chloralhydrat fügt man unter Umrühren zu 147,5 Th. Chloral in mehreren Portionen rasch hinter einander 18 Th. Wasser (auf 100 Th. Chloral = 12,2 Th. Wasser). Unter erheblicher Erwärmung wird das Wasser vom Chloral unter Bildung von Chloralhydrat aufgenommen. Man giesst die noch warme Flüssigkeit in flache Porzellanschalen (oder Glascüvetten) und lässt es in diesen erstarren, wobei man die Gefässe mit Glasplatten bedeckt, um Verluste durch Verdampfen nach Möglichkeit zu verhüten.

Die erhaltene Krystallmasse verwandelt man durch Umkrystallisiren aus Benzin in die beliebten trockenen Krystalle (Chloralhydrat-Liebreich).

Als Nebenprodukte entstehen bei der Chloraldarstellung eine grosse Reihe gechlorter Produkte: Aethylchlorid C_2H_5Cl, Aethylidenchlorid CH_3-CHCl_2, Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$, Trichloraethan $CH_3.CCl_3$, Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ und andere noch nicht genau gekannte chlorirte Produkte.

Vorgang. Der innere Vorgang der Chloraldarstellung ist keineswegs bis in alle Punkte aufgeklärt. Für unsere Zwecke wird es indessen genügen, nachstehenden Verlauf anzunehmen:

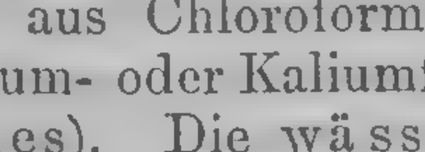
Aethylalkohol wird durch die Einwirkung von Chlor in der Kälte zunächst zu Acetaldehyd oxydirt:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3-CH\begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix}} + 2Cl = 2HCl + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO}$$

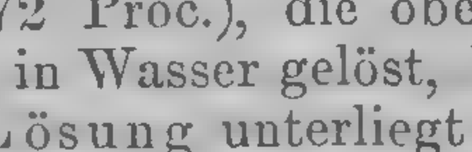
und das gebildete Acetaldehyd alsdann durch die weitere Einwirkung von Chlor in Chloral übergeführt

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + 6Cl = 3HCl + \underset{\text{Chloral.}}{CCl_3.CHO}$$

Das gebildete Chloral verbindet sich mit vorhandenem Wasser zu Chloralhydrat, mit vorhandenem Alkohol zu Chloralalkoholat



Chloralhydrat



Chloralalkoholat.

Eigenschaften. Das offizinelle Chloralhydrat bildet luftbeständige, trockne, farblose, durchsichtige, rhomboidale Krystalle von aromatischem, wenig stechendem Geruche und bitterlichem, etwas unangenehmem, ätzendem Geschmacke. Es löst sich leicht in Wasser (1 1/2 Th.) ohne vorhergehende Veränderung seiner Form, es löst sich auch leicht in Amylalkohol, Weingeist und Aether, weniger in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ist langsam löslich in 5 Th. kaltem Chloroform[1]), fast unlöslich in Terpentinöl. Mit Kampfer gemischt geht es mit diesem eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Verbindung ein. Bei etwa 58° schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit (von circa 1,575 spez. Gew.), welche bis auf 30° abgekühlt Krystalle abscheidet, weiter erkaltet zu einer festen weissen krystallinischen, dem Wallrat ähnlichen Masse erstarrt. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig. Mit verdünnter Aetzalkalilösung geschüttelt, trennt sich die Mischung in 2 Schichten, von welchen die untere aus Chloroform (71—72 Proc.), die obere, allmählich klar werdende, aus Natrium- oder Kaliumformiat, in Wasser gelöst, besteht (man vergl. unter Theoretisches). Die wässerige Lösung unterliegt einer allmählichen Zersetzung in Salzsäure und Dichloraldehyd. Daher reagiren die wässerigen Chloralhydratlösungen nach kurzer Zeit ihrer Darstellung sauer. In der weingeistigen Lösung bildet sich allmählich Chloralalkoholat, welches eine abweichende physiologische Wirkung äussert. Ein an der Luft feucht werdendes Chloralhydrat ist meist mit Schwefelsäure verunreinigt. Während das Chloralhydrat sich, ohne seine Form zu ändern, in Wasser löst, wird Chloralalkoholat zunächst ölähnlich flüssig und löst sich erst dann im Wasser.

Aufbewahrung. Vorsichtig! Da das im Tages- und Sonnenlichte aufbewahrte Chloralhydrat eine saure Reaktion annimmt, da es ferner schon bei mittlerer Temperatur einigermassen flüchtig ist, so ist eine Aufbewahrung in gut geschlossenen Glasgefässen und am schattigen Orte nothwendig. Werden vom Arzte wässerige Lösungen verordnet, so dürfen dieselben nie mit warmem Wasser hergestellt werden, weil warmes Wasser stärker zersetzend einwirkt. Ebenso dürfen aus den angeführten Gründen keine wässerigen, und niemals weingeistige Lösungen des Chloralhydrats vorräthig gehalten werden.

Prüfung. Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die Krystalle beim Erwärmen mit Natronlauge eine trübe, unter Abscheiden von Chloroform sich klärende Lösung geben. Diese Erscheinung, über deren Verlauf weiter unten nachzulesen ist, tritt natürlich auch in der wässerigen Lösung ein; ausserdem aber kann die Zersetzung des Chlorals nicht nur durch ätzende Alkalien, sondern auch schon durch kohlensaure Alkalien bewirkt werden. — Eine andere Identitätsreaktion beruht auf der Bildung eines Silberspiegels: Man vermischt in einem Probirrohre 10 Tropfen Silbernitratlösung mit 15 ccm Wasser, fügt etwa 0,1 gr Chloralhydrat hinzu, löst und mischt durch sanftes Schwenken und setzt nun eine Spur Ammoniak hinzu. Zieht man das Rohr jetzt einige Male durch eine Flamme, so scheidet sich ein prachtvoller Silberspiegel ab. (Die gleiche Erscheinung zeigen zwar auch andere Aldehyde, aber nicht in der leichten und sicheren Weise wie das Chloralhydrat.

Die Lösung von 1 gr Chloralhydrat in 10 ccm Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen und durch Silbernitrat nicht

---

[1]) Die Angabe der Unlöslichkeit des Chloralhydrates in Chloroform f. Pharm. Germ. II. war unzutreffend.

sofort verändert werden. Wässerige Chloralhydratlösungen zeigen stets schwach saure Reaktion, daher wird die Prüfung auf Säuren (Salzsäure, Trichloressigsäure) in der alkoholischen Lösung vorgenommen. Tritt in der alkoholischen Lösung durch Silbernitrat sofort eine Veränderung (weissliche Trübung oder bräunliche Reduktion) ein, so liegt ein zersetztes Präparat vor.

Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln. Diese Prüfung richtet sich gegen eine Verunreinigung durch Chloralalkoholat oder Urethan, welche beide beim Erhitzen leicht brennbare Alkoholdämpfe abgeben. Die Fassung des Arzneibuches ist auch hier nicht ganz zutreffend, weil Chloralhydrat beim Erhitzen auf dem Platinblech in der That brennbare Dämpfe giebt; es hätte daher heissen müssen: ohne leicht entzündliche Dämpfe zu entwickeln.

Wirkung und **Anwendung.** Chloralhydrat wirkt gährungs- und fäulnisswidrig. In der 5proc. wässerigen Lösung lassen sich Pflanzen oder Thiere ausgezeichnet conserviren. In Substanz oder conc. Lösung wirkt es reizend, auf Wunden und Schleimhäuten ätzend.

Innerlich (am besten in verdünnter Lösung, welche keine Magenbeschwerden verursacht) bewirkt es in Gaben von etwa 2 gr beim Menschen ruhigen Schlaf. Der Schlaf wird erzwungen, daher ist Chloralhydrat ein Narcoticum. Bei Herzkranken sind grosse Dosen von Chloralhydrat, bez. dieses überhaupt zu vermeiden. Grösste Einzelgabe 3,0 gr. **Grösste Tagesgabe 6,0 gr.**

Nach toxischen Dosen erfolgt der Tod schliesslich durch Herzlähmung. Antidot: Excitantien (Kaffee, Cognac etc.), künstliche Respiration, Hautreize, subcutan Strychnin.

Die Ausscheidung des Chlorals erfolgt durch den Urin und zwar, ob zum Theil oder gänzlich ist noch unentschieden, als Urochloralsäure $C_7H_{12}Cl_2O_6$; der Harn ist in Folge der Anwesenheit des letzteren linksdrehend und reducirt die Fehling'sche Lösung.

Chloralum hydratum fusum. Erwärmt man Chloralhydrat zum Schmelzen und giesst es dann in dünner Schicht in eine Glasküvette aus, so erhält man krystallinische Tafeln von walratartigem Aussehen. Diese Form des Chloralhydrates scheint eine isomere Modification zu sein. Sie wirkt energischer wie das kryst, Chloralhydrat, ist übrigens nach dem Wortlaute des Arzneibuches nicht offizinell.

Der Apotheker hüte sich, in Folge mangelhafter Verschreibung (als *Hydr. chlor.* = Hydras Chloralis) Chloralhydrat und Hydrarg. chlorat. zu verwechseln.

Theoretisches. Chloral wasserfreies = Trichloraldehyd CCl_3CHO wird, wie schon bemerkt, durch Behandlung von Chloralalkoholat oder Chloralhydrat mit conc. Schwefelsäure und darauffolgende Destillation gewonnen.

Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Siedep. 94° C.

Beim blossen Stehen, schneller beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure, geht es in die weisse, porzellanartige Modification, in Parachloral oder Metachloral (wahrscheinlich = Trichloral $[CCl_3CHO]_3$) über. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, kann aber durch Destillation wieder in gewöhnliches Chloral zurückverwandelt werden. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure geht Chloral in Chloralid $C_5H_2Cl_6O_3$ über, Schm.-P. 114—115°, Siedep. 268.

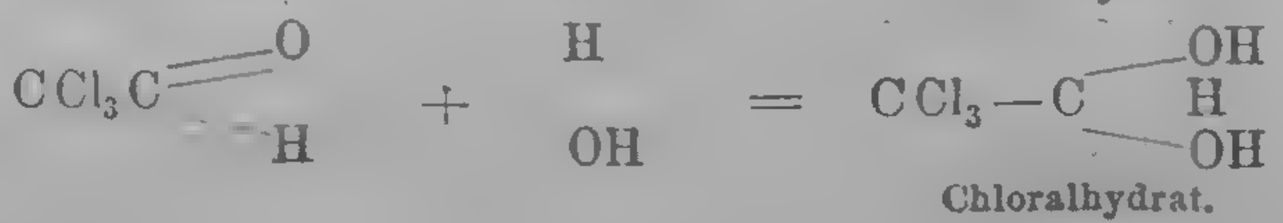
Durch Oxydation wird es in Trichloressigsäure übergeführt. S. *Acidum trichloraceticum.*

Durch Einwirkung von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure gespalten:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3.CHO} + \underset{\text{Kalihydrat}}{KOH} = \underset{\text{Chloroform}}{CCl_3H} + \underset{\substack{\text{ameisensaures}\\ \text{Kalium.}}}{HCO_2K}$$

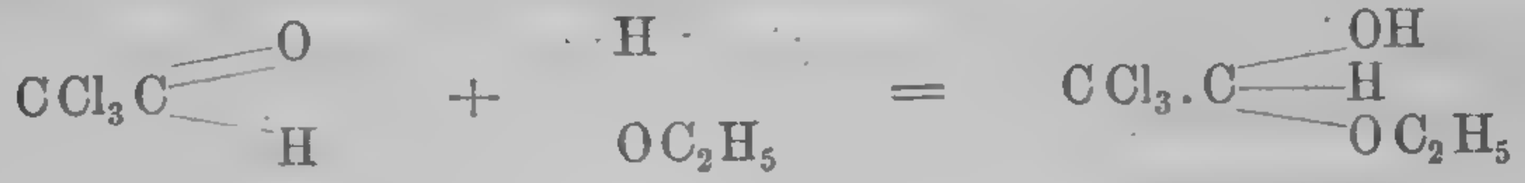
Mit den übrigen Aldehyden theilt das Chloral die Eigenschaft der Additionsfähigkeit. Unter Auflösung der doppelten Bildung des Sauerstoffatomes der Aldehydgruppe werden eine Reihe von Substanzen chemisch gebunden. Es entsteht z. B.

1. Aus Chloral + Wasser = Chloralhydrat:



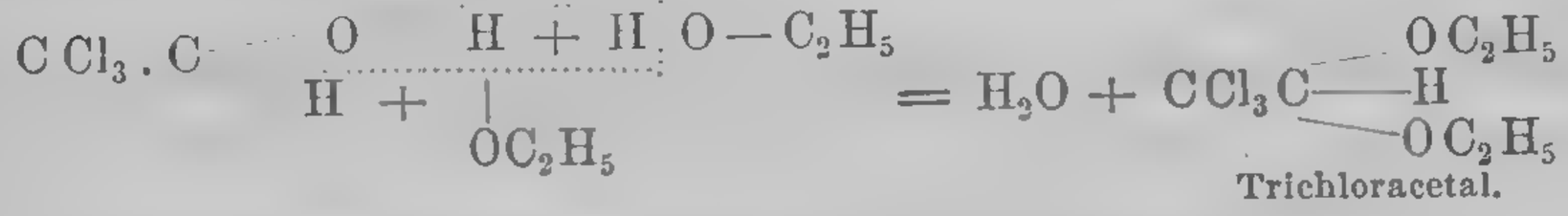
Chloralhydrat.

2. Aus 1 Mol. Chloral + 1 Mol. Alkohol = Chloralalkoholat:



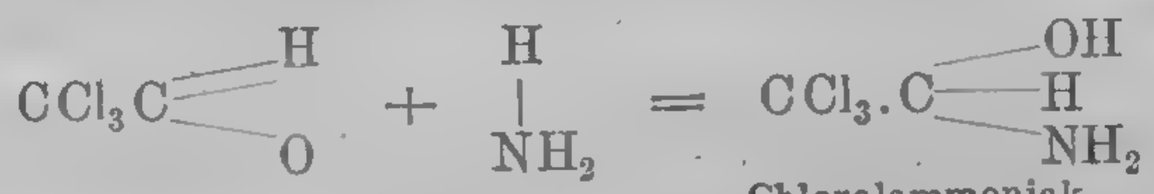
Chloralalkoholat.

3. Aus 1 Mol. Chloral + 2 Mol. Alkohol unter Wasser-Austritt = Trichloracetal:



Trichloracetal.

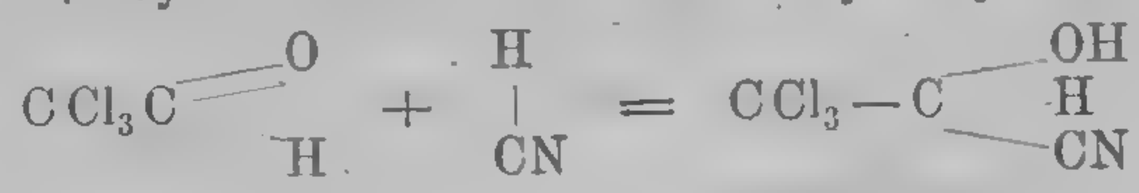
4. Aus Chloral und Ammoniak = Chloralammoniak:



Chloralammoniak.

5. Aus Chloral und substituirtem Ammoniak (z. B. Säureamiden), substituirte Chloralammoniake (S. Chloralum formamidatum S. 466).

6. Aus Chloral + Cyanwasserstoff = Chloralcyanhydrat:



Chloralcyanhydrat.

Auf der leichten Ueberführung des Chlorals in die zugehörige Säure (Trichloressigsäure) und auf der Spaltung in Ameisensäure beruhen die reducirenden Eigenschaften des Chlorals, auf dem ersten Umstande auch die Bildung eines Aldehydsilberspiegels; s. S. 469.

Chloralammoniak, Chloralammonium, $CCl_3CH(OH)NH_2$. Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine Lösung von Chloral in Chloroform darzustellen. Schm.-P. 64°. Wenig löslich in Wasser. Wurde vorübergehend als Schlafmittel empfohlen.

Chloralcyanhydrat, Chloralcyanhydrin $CCl_3CH(OH)CN$, durch Einleiten von Cyanwasserstoff in Chloral zu erhalten, wurde von Hermes als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 gr Chloralcyanhydrat in 10 gr Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandel-Wasser.

Chloralurethan $CCl_3CH(OH)NH.CO_2.C_2H_5$, durch Zusammenschmelzen von Chloral oder Chloralhydrat mit Urethan darzustellen, wurde vorübergehend unter dem Namen *Uralium* oder *Uraline* als Hypnoticum empfohlen.

Butylchloralhydrat, fälschlich Crotonchloralhydrat genannt, $CCl_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO + H_2O$, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd u. s. w. Schwerlöslich in Wasser, besser löslich in Glycerin. In Gaben von 2—5 gr (!) ein Hypnoticum und Anästheticum; beeinflusst das Herz nicht.

Chloroformium.

Chloroform; Formylchlorid; Trichlormethan; Formyle chloratum; Formyle trichloratum; Chloroforme; Chloroform.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, süsslichem Geschmacke, sehr wenig löslich in Wasser, mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischbar, bei 60 bis 62° siedend. Spez. Gewicht 1,485 bis 1,489.

Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird. Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten.

Von dem erstickenden Phosgengeruche sei Chloroform frei. Bestes Filtrirpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Geschichtliches. Das Chloroform wurde 1831 fast gleichzeitig von Liebig und Soubeiran entdeckt. Liebig erhielt dasselbe durch Einwirkung von Kalilauge auf Chloral, Soubeiran durch Destillation von Weingeist mit Chlorkalk. Die Zusammensetzung des Chloroforms stellte 1834 Dumas fest. Als Anästheticum wurde es seit 1847 von Simpson-Edinburgh eingeführt und damit die Vorbedingung für die Fortschritte der modernen Chirurgie geschaffen.

Bildung und **Darstellung.** Chloroform entsteht durch Einwirkung von Chlor auf zahlreiche organische Substanzen z. B. auf: Methan, Alkohol, Aceton, essigsaure Salze, flüchtige Oele, Essigsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Methyl- und Aethyläther u. s. w.

Für die praktische Gewinnung indessen kommen nur drei Verfahren in Betracht: 1. Darstellung aus Weingeist und Chlorkalk nach Soubeiran. 2. Darstellung aus Aceton und Chlorkalk. 3. Darstellung durch Zersetzen von Chloral mit ätzenden Alkalien nach Liebig.

Methode I ist diejenige, nach welcher das Chloroform seit nunmehr fast 50 Jahren erzeugt wird. Sie liefert ein billiges und, bei Verwendung von reinem Alkohol, auch ein hinreichend reines Produkt. Ueber Methode II, welche erst seit etwa 10 Jahren im Gebrauche ist, fehlen noch die nöthigen Erfahrungen. Methode III liefert ein sehr reines, aber etwas theuereres Chloroform (Chloralchloroform). In allen drei Fällen erfolgt die Darstellung fabrikmässig.

1. Chloroform aus Weingeist und Chlorkalk. 20 Th. Chlorkalk von 30 % Chlorgehalt werden in einer geräumigen Destillirblase mit 80 Th. Wasser angerührt und mit 4 Th. fuselfreiem Weingeist von 86 % vermischt. Nachdem die Blase gehörig gedichtet und mit der Kühlvorrichtung in Verbindung gebracht worden ist, erwärmt man den Blaseninhalt durch Einlassen von Dampf auf 45—50° C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, stellt man den Dampf ab, da sonst die Reaktion zu stürmisch und unter Bildung anderer Produkte verlaufen würde. Unter freiwilliger Erwärmung beginnen nun Chlorkalk und Weingeist auf einander einzuwirken und es destillirt eine Mischung von Wasser, Alkohol und Chloroform über. Wenn die Reaktion nachlässt, kann man sie durch weiteren, vorsichtigen Zutritt von Dampf auf's Neue hervorrufen.

Nach Beendigung der Operation bildet das Destillat zwei Schichten, von denen die untere, spez. schwerere aus Rohchloroform, die obere, spez. leichtere aus einer wässerig-alkoholischen Auflösung von wenig Chloroform besteht, aus welcher man durch Verdünnen mit Wasser das in Lösung gehaltene Chloroform abscheidet.

Man trennt nun das Rohchloroform von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht es zunächst mehrmals mit Wasser und behandelt es alsdann mehrere Tage unter häufigem Umschütteln mit conc. Schwefelsäure, um die gebildeten chlorhaltigen Nebenprodukte zu entfernen. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis die Schwefelsäure durch das Chloroform nicht mehr geschwärzt bez. gebräunt wird. Das so gereinigte Chloro-

form wird hierauf von der Schwefelsäure getrennt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat, später mit Wasser gewaschen, alsdann durch Maceration mit geschmolzenem Chlorcalcium oder geglühter Pottasche (oder zum Schluss mit Phosphorsäureanhydrid) entwässert, hierauf der Rektification bez. Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, wobei die ersten, in der Regel trübe übergehenden Antheile gesondert aufgefangen und nur die bei 59 bis 62° übergehenden Antheile als Chloroform aufgefangen werden. Durch Zusatz von fuselfreiem Alkohol wird das reine Chloroform alsdann auf das geforderte spez. Gewicht gebracht.

Die Vorgänge bei dieser Darstellung des Chloroforms sind durchaus nicht in allen Punkten aufgeklärt. Für unseren praktischen Zweck aber dürfte die gewöhnlich gegebene Interpretation ausreichen. Nach dieser entsteht durch Einwirkung des im Chlorkalk enthaltenen Calciumhypochlorites auf Weingeist zunächst Aldehyd:

$$\underset{\text{Weingeist}}{4\,C_2H_5.OH} + \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{2\,Ca(OCl)_2} = 4\,H_2O + \underset{\text{Calciumchlorid}}{2\,CaCl_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{4\,C_2H_4O}$$

Der Aldehyd wird alsdann durch weitere Einwirkung von Calciumhypochlorit in Trichloraldehyd (= Chloral) verwandelt:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{4\,C_2H_4O} + \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{6\,Ca(OCl)_2} = 6\,Ca(OH)_2 + \underset{\text{Chloral.}}{4\,C_2HCl_3O}$$

Der so entstandene Trichloraldehyd wird schliesslich im dritten Stadium der Reaktion durch das in Chlorkalk anwesende Calciumhydroxyd in Calciumformiat (ameisensaures Calcium) und Chloroform gespalten:

$$\underset{\text{Chloral}}{4\,C_2HCl_3O} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Chloroform}}{4\,CHCl_3} + \underset{\text{Calciumformiat.}}{2\,[Ca(HCO_2)_2]}$$

2. Chloroform aus Aceton und Chlorkalk. Seit etwa 10 Jahren wird Chloroform auch aus dem bei der Holzessigfabrikation abfallenden Roh-Aceton dargestellt. Die Einzelheiten des Verfahrens, welche in ihren Grundzügen dem vorigen durchaus ähnlich sein dürften, entzogen sich bisher der Oeffentlichkeit. Die Entstehung des Chloroforms aus Aceton wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

a) $$\underset{\text{Aceton}}{2\,[CH_3.CO.CH_3]} + 6\,Ca[OCl]_2 = \underset{\text{Trichloraceton}}{2\,[CH_3-CO.CCl_3]} + 3\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCl_2$$

b) $$\underset{\text{Trichloraceton}}{2\,[CH_3.COCCl_3]} + Ca(OH)_2 = \underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Chloroform.}}{2\,CHCl_3}$$

Das als Nebenprodukt entstandene Calciumacetat kann auf Essigsäure oder durch trockne Destillation wieder auf Aceton verarbeitet werden.

3. Chloroform aus Chloral. Wasserfreies Chloral oder Choralhydrat werden mit Natronlauge von 1,1 spez. Gew. einige Zeit digerirt, alsdann destillirt und das gewonnene Chloroform schliesslich wie sub I angegeben, gereinigt.

Auf die Darstellung von Chloroform (analog dem Jodoform) durch Elektrolyse einer wässrig-alkoholischen Lösung von Chlorcalcium ist zwar ein Patent genommen worden, doch hat man von dem Produkte selbst noch nichts gehört.

Eigenschaften des reinen Chloroform. Dasselbe hat im Uebrigen alle Eigenschaften des officinellen Chloroforms, dagegen bei 0° ein spez. Gewicht von 1,525, bei 15° C = 1,502. Der Siedepunkt liegt bei 62°. Reines Chloroform zeigt die üble Eigenschaft, der Zersetzung verhältnissmässig leicht zu unterliegen.

Eigenschaften des Chloroform des Arzneibuches. Das Arzneibuch hat nicht das reine Chloroform, sondern aus Zweckmässigkeitsgründen, bez. der grösseren Haltbarkeit wegen ein Chloroform mit ungefähr 1 % Weingeistzusatz aufgenommen.

Es ist eine klare, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und süsslichem Geschmacke. In Wasser ist es nur wenig löslich, ertheilt demselben aber seinen spezifischen Geruch und Geschmack. Mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Nicht mischbar ist es mit conc. Schwefelsäure oder mit Glycerin. Es ist ein

ausgezeichnetes Lösungsmittel für eine Anzahl sonst schwerlöslicher Stoffe. So löst es z. B. Jod (mit violetter Färbung), Schwefel, Phosphor, Paraffine, Fette, Harze, Alkaloide, Kautschuk. Auf die Haut gegossen verursacht es in Folge seiner Verdunstung zunächst Kältegefühl, alsdann bewirkt es Brennen und Röthung der Hautstelle. Nach wiederholter äusserer Chloroformanwendung stösst sich die Haut an den betreffenden Stellen ab. Chloroform ist nicht leicht entzündlich, sein Dampf aber verbrennt mit grüner Flamme, ohne jedoch mit Luft explosive Gemenge zu geben.

Conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure greifen Chloroform bei mittlerer Temperatur nicht an, dagegen führt ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure das Chloroform beim Erwärmen in Nitrochloroform = Chlorpikrin $C Cl_3 (NO_2)$ über, eine ölige, bei 112° siedende Flüssigkeit von heftig reizendem Geruche. Chlor ist im Dunklen ohne Einwirkung auf Chloroform, unter dem Einfluss des Lichtes führt es dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff $C Cl_4$ über. Reduktionsmittel verwandeln das Chloroform schrittweise in Methylenchlorid $CH_2 Cl_2$ (d. i. Dichlormethan), Methylchlorid $CH_3 Cl$ und Methan CH_4.

Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Chloroform nicht ein, dagegen wirken alkoholische Kali- oder Natronlauge zersetzend auf dasselbe ein unter Bildung von Alkalichloriden und ameisensaurem Alkali:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CH Cl_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{4 KOH} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{3 K Cl} + \underset{\text{Kaliumformiat}}{H CO_2 K} + 2 H_2 O.$$

Wird Chloroform mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so wird Ammoniumchlorid und Ammoniumcyanid gebildet:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CH Cl_3} + 5 NH_3 = \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{3 NH_4 Cl} + \underset{\text{Ammoniumcyanid.}}{NH_4 . CN}$$

Zu den wichtigeren Reaktionen gehört die Ueberführung des Chloroforms in Ameisensäure durch ätzende Alkalien. Dieselbe verläuft wie folgt:

$$\begin{array}{l} \quad Cl \quad\quad K\ OH \\ HC{-}Cl + K\ OH = 3\ K Cl + H_2 O + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H CO_2 H} \\ \quad Cl \quad\quad K\ OH \end{array}$$

Bei einem Ueberschuss von Aetzkali entsteht natürlich Kaliumformiat an Stelle von freier Ameisensäure. Diese Bildung von ameisensauren Salzen ist der Grund dafür, dass Chloroform beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien reduzirend wirkt, z. B. aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul ausscheidet.

Eine weitere, sehr wichtige Reaktion ist die Isonitrilreaktion oder Carbylaminreaktion (A. W. v. Hofmann). Dieselbe besteht darin, dass Chloroform beim Erhitzen mit (weingeistiger) Kalilauge und irgend einem primären Amin die ausserordentlich widerlich riechenden Isonitrile giebt. Benutzt man als primäres Amin = das Anilin, erhitzt man also das letztere mit (weingeistiger) Kalilauge und etwas Chloroform, so bildet sich Phenylcarbylamin oder Isocyanphenyl:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6 H_5 . N H_2} + \underset{\text{Chloroform}}{C Cl_3 H .} + \underset{\text{Kalihydrat}}{3\ KOH} =$$

$$\underset{\text{Kaliumchlorid}}{3 K Cl} + 3 H_2 O + \underset{\text{Isocyanphenyl.}}{C_6 H_5 . N \equiv C}$$

Von Farbenreaktionen sind einige von Interesse, welche Chloroform mit mehreren Phenolen bei Gegenwart von ätzenden Alkalien zeigt:

a) Beim Erwärmen von Chloroform mit Resorcin und 33 proc. Kalilauge entsteht gelbrothe Färbung mit grüner Fluorescenz.

b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Naphthol und conc. Kalilauge entsteht blaue Färbung, an der Luft in Grün, dann Braun übergehend (vergl. Pharm. Ztg. 1888, 737).

Aufbewahrung. Wie schon bemerkt wurde, ist ein absolut reines Chloroform nicht gut haltbar. Seine Haltbarkeit wird jedoch erhöht durch einen geringen Weingeistzusatz. Aus diesem Grunde enthält das Chloroform des Arzneibuches einen Weingeistzusatz von rund 1 %. Weiterhin hat man die Erfahrung gemacht, dass das Tageslicht die Zersetzung des Chloroforms begünstigt; daher ist die Aufbewahrung unter Lichtabschluss vorgesehen. Wegen seiner narkotischen Eigenschaften ist Chloroform endlich vorsichtig aufzubewahren.

Für die Praxis sind folgende Regeln aufzustellen: das Chloroform werde in gelben (anaktinischen) Flaschen mit gut eingeriebenen Glasstopfen an einem kühlen Orte des Kellers aufbewahrt. Korkstopfen sind nicht zu empfehlen, weil sie an das Chloroform Extraktivstoffe abgeben, in Folge dessen dann das Chloroform die Schwefelsäureprobe nicht hält.

Die Gefässe fülle man mit dem Chloroform fast völlig an und wähle sie je nach dem Bedarf so gross, dass sie nicht zu oft geöffnet werden brauchen.

Prüfung. Die von dem Arzneibuche angegebenen Identitätsreaktionen und Prüfungsvorschriften reichen zur Erkennung und Beurtheilung des Chloroforms vollkommen aus.

Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: Der eigenthümliche Geruch und Geschmack, der Siedepunkt von 60—62° und das spez. Gewicht von 1,485 bis 1,489. Es giebt ja allerdings auch andere organische Chlorverbindungen, welche ganz ähnlich riechen wie Chloroform, aber keine derselben hat zugleich auch den Siedepunkt und das spez. Gewicht des Chloroforms. — Die Isonitril-Reaktion (welche Ph. G. II. vorschrieb) ist wohl deshalb fallen gelassen worden, weil sie erstlich zur Entwickelung widerlicher, giftiger Dämpfe führt und wegen ihrer hohen Empfindlichkeit keinen rechten Aufschluss über die Identität giebt. So würde z. B. ein auch nur 5% Chloroform enthaltendes Methylenchlorid, Aethylenchlorid oder Aethylidenchlorid die Isonitrilreaktion immer noch sehr deutlich geben. — In wie weit die vorher angegebenen Farben-Reaktionen mit Phenolen wirklich nur dem Chloroform eigenthümlich sind, wird die Praxis ergeben.

Zur Feststellung von Verunreinigungen sind folgende Prüfungen vorgeschrieben:

1. Chloroform sei klar, völlig flüchtig, farblos und zeige die angegebenen Lösungsverhältnisse. Gefärbte und trübe aussehende Chloroforme würden den Anforderungen des Arzneibuches nicht entsprechen, sie würden durch Rektifikation, event. nach vorhergegangener Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium oder geglühte Pottasche zu reinigen sein. — Der Praktiker wird auch auf die Art des Geruches ein entscheidendes Gewicht legen. Wer häufiger reines Chloroform gerochen hat, wird gewisse unreine Chloroformsorten schon an ihrem unreinen Geruche erkennen.

2. Das spez. Gewicht sei bei 15° = 1,485 bis 1,489. Aus dieser Forderung ergiebt sich, dass das Arzneibuch aus dem schon angeführten Grunde der besseren Haltbarkeit ein Chloroform vorgeschrieben hat, welches 0,75 (spez. Gew. 1,489) bis 1% (spez. Gew. 1,485) Weingeist enthält. Diese Mengen genügen erfahrungsgemäss, gutes Chloroform vor Zersetzung lange Zeit zu bewahren.

Zur Feststellung der Siedetemperatur wird eine grössere Menge Chloroform (100—200 gr) in einem Fraktionskolben mit vorgelegtem Kühler auf dem Wasserbade langsam destillirt. Der Kolben ist in das zu erwärmende Wasser einzuhängen, die Temperatur des letzteren soll 70° nicht übersteigen, um die Angabe zu hoher Temperatur zu vermeiden. Unter diesen Umständen muss die Gesammtmenge des Chloroforms bei 60—62° überdestilliren. Man fängt zweckmässig die letzten 10—5 ccm für sich auf und prüft diese zunächst durch den

Geruch. Man ist dadurch in der Lage, sich ein sicheres Urtheil darüber zu bilden, ob das Chloroform Produkte des Fuselöls oder andere übelriechende Verunreinigungen enthält. Wird hierauf die Destillation zu Ende geführt, so sollte nach dem Verflüchtigen der letzten Antheile des Chloroforms, wobei die Thermometersäule stets um einige Grade steigt, der Kolben eigentlich völlig blank erscheinen. In der Praxis wird sich jedoch stets ein hauchartiger Rückstand zeigen, welcher zu vernachlässigen ist.

3. Man schüttelt in einem sauberen Stopfenglase 20 ccm Chloroform mit 10 ccm vorher ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser eine halbe Minute kräftig durch. Nach dem Absetzen des Chloroforms wird die wässerige Schicht mittels einer Pipette abgehoben. Sie darf a) empfindliches blaues Lackmuspapier (Marke-Helfenberg) nicht röthen, anderenfalls ist freie Salzsäure als Zersetzungsprodukt des Chloroforms (oder freie Schwefelsäure, oder Essigsäure etc.) vorhanden. b) vorsichtig auf eine Mischung von je 2,5 ccm Wasser und Silbernitratlösung geschichtet, an der Berührungsstelle eine Trübung nicht hervorrufen. Eine weisse Trübung würde auf Gegenwart von Salzsäure zurückzuführen sein, eine gelbliche oder röthliche Trübung könnte von Anwesenheit Arseniger Säure oder Arsensäure herrühren, über deren Vorkommen im Chloroform Scholvien (Apoth.-Ztg. 1887, 92) berichtete.

4. Werden 5 ccm Chloroform mit 5 ccm Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Blaufärbung derselben, noch eine röthliche Färbung des Chloroforms eintreten. Beide Erscheinungen würden durch in Freiheit gesetztes Jod bewirkt werden. Als Verunreinigung, welche das Jod aus dem Zinkjodid in Freiheit setzt, gilt freies Chlor; man nimmt an, dass auch dieses ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms ist.

5. Von dem erstickenden Geruche des Phosgen $COCl_2$ = Kohlenstoffoxychlorid sei Chloroform frei. Diese Verunreinigung bildet sich in Chloroform in Folge Oxydation durch Sauerstoff, wobei zugleich Salzsäure entsteht:

$$CHCl_3 + O = HCl + COCl_2.$$

Bestes Filtrirpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. Diese Probe wird nur von einem wirklich reinen Chloroform gehalten. Die riechenden Verunreinigungen können verschiedener Natur sein, z. B. aus Derivaten von Fuselölen bestehen, von Stopfen und sonstigen Materialien etc. herrühren.

6. 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Hierzu wäre Folgendes zu bemerken. Chloroform wird von conc. Schwefelsäure nicht angegriffen, es ist gegen Schwefelsäure „parum affinis.“ Wohl aber werden von der Schwefelsäure angegriffen unter Dunkel- bis Schwarzfärbung die das Chloroform verunreinigenden Chlorprodukte (s. Darstellung S. 472), insbesondere Aethylidenchlorid und gechlorte Amylverbindungen, letztere aus fuselhaltigem Alkohol herrührend.

Zur Ausführung der Probe benutzt man zweckmässig zwei cylindrische Glasgefässe mit Fuss und Glasstopfen aus Krystallglas von 3 cm Weite und etwa 50 ccm Inhalt. Dieselben werden wohl gereinigt, unter Schutz vor Staub getrocknet, hierauf mit je etwa 20 ccm Schwefelsäure beschickt und unter wiederholtem Umschütteln eine halbe Stunde lang beobachtet. Ist in dieser Zeit eine Färbung der Schwefelsäure nicht erfolgt, was man über einer weissen Unterlage erkennt, so sind die Gläser zur Ausführung der Probe hinreichend rein. Man bringt nun in das eine der Gläser die vorgeschriebenen 20 ccm Chloroform und 15 ccm Schwefelsäure und in das andere eine gleich hohe Schicht der benutzten conc. Schwefelsäure. Das zuerst erwähnte Gefäss wird während einer Stunde öfter (also etwa alle 5 Minuten) kräftig geschüttelt, hierauf vergleicht man den Inhalt beider Gefässe über einer Unterlage von weissem Papier.

Die Schwefelsäure darf keine gelbliche, bräunliche oder noch dunklere Färbung angenommen haben. Da Staub, Kork, Papierfasern etc. durch Schwefelsäure gleichfalls verkohlt werden, so hat man bei der Anstellung der Reaktion diese Fehlerquellen sorgfältig auszuschliessen. Bei einer Beanstandung hat man den Versuch unbedingt mehrmals zu wiederholen.

Lässt sich ein Chloroform, welches diese Probe nicht hält, durch blosse Rektifikation in ein probehaltiges umwandeln, so sind die Verunreinigungen wahrscheinlich erst nach der Darstellung aus Korkstopfen etc. in das Chloroform gelangt. Rühren sie dagegen von fremden Chlorprodukten her, so muss das Chloroform dem Reinigungsverfahren mit Schwefelsäure, wie unter Darstellung angegeben, unterworfen werden.

Die Forderung von Vulpius, Chloroform solle indifferent gegen Phenolphthaleïnkalium sein, d. h. eine schwach alkalische, also gefärbte Phenolphthaleïnlösung nicht entfärben, ist glücklicherweise nicht aufgenommen worden. Ueber die Natur der das Phenolphthaleïn entfärbenden Substanz schwankten die Ansichten. Man hielt sie für: Kohlensäure, Ameisensäureäthyläther, Aldehyde. Ja es ist nachgewiesen worden, dass dem Chloroform als solchem die Eigenschaft zukommt, eine alkalische Phenolphthaleïnlösung zu entfärben.

Der Verdacht, dass die bei Chloroformnarkosen häufig beobachteten reizenden Dämpfe und Nebel auf Verunreinigungen des Chloroforms zurückzuführen seien, hat sich nicht bestätigt. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass diese Uebelstände nur dann auftreten, wenn bei künstlicher Beleuchtung (von elektrischer abgesehen) chloroformirt wird. Alsdann bildet sich durch Verbrennen der Chloroformdämpfe in den Flammen Salzsäure, vielleicht auch Phosgen. — Man muss es also im Allgemeinen vermeiden, bei Lampen-, Kerzen-, oder Gaslicht zu chloroformiren.

Dispensation. Chloroform darf ohne spezielle Verordnung des Arztes nicht abgegeben werden. Die Abgabe kleiner Mengen Chloroform, mit einem gleichen Gewichte Weingeist verdünnt, als Mittel gegen Schmerz des Gehörganges und Zahnschmerz (*Spiritus chloroformiatus*) hat sich in die Praxis eingeführt und dürfte wohl nicht beanstandet werden.

Das Gleiche gilt für Mischungen von Chloroform mit Oelen, z. B. Ol. Hyoscyami. Selbstverständlich ist Chloroform auch in gelben bez. blauen Gläsern abzugeben.

Wirkung und Anwendung. Auf der Haut erzeugt Chloroform beim Verdunsten Kältegefühl, Brennen, Röthung, Herabsetzung der Sensibilität der betreffenden Stelle; auf Schleimhäuten Wärmegefühl und locale Anästhesie. In grosser Verdünnung, z. B. als Chloroformwasser, ist Chloroform ein ausgezeichnetes Antisepticum, z. B. zur Conservirung von Extraktlösungen etc. empfohlen worden.

Man wendet Chloroform äusserlich an zur Linderung verschiedener schmerzhafter Affectionen: Neuralgien, rheumatischen Schmerzen, Zahnschmerzen, Ohrenschmerzen.

Innerlich gegeben wird Chloroform resorbirt und es kommt zu einer entfernten allgemeinen Wirkung, doch ist dieselbe weniger sicher als nach Einathmung von Chloroformdämpfen.

Die Hauptanwendung findet Chloroform als Anästheticum bei chirurgischen Operationen. Man lässt es zu diesem Zwecke mittels vor den Mund gehaltener, mit Chloroform getränkter Tücher (auch Chloroform-Masken) einathmen unter genauer Beobachtung von Puls und Respiration des zu Chloroformirenden. Es folgt zunächst ein Stadium der Erregung (Excitationsstadium), sodann vollständige Bewusst- und Empfindungslosigkeit. — Der Tod erfolgt nach übermässiger Einathmung von Chloroform durch Herzlähmung. Bisweilen tritt der Tod schon nach wenigen Zügen durch Herzlähmung ein.

Da in der Chloroformnarkose die Muskeln erschlaffen, so wird die Einrichtung von Verrenkungen durch Anwendung der Chloroformnarkose ungemein erleichtert.

Chloroformium e Chloralo. Das aus Chloral dargestellte Chloroform ist nur dann abzugeben, wenn es ausdrücklich als solches verordnet wurde, und dann auch zu dem in der Arzneitaxe ausgeworfenen Preise zu taxiren. Gegenwärtig neigt man sich der

Ansicht zu, dass ein aus fuselfreiem Weingeist dargestelltes, sorgfältig gereinigtes gewöhnliches Chloroform dem Chloralchloroform völlig ebenbürtig ist.

Methylenchlorid, Methylenum chloratum CH_2Cl_2. Wird durch Reduktion von Chloroform in alkoholischer Lösung mittels Zink und Salzsäure erhalten. Siedep. 41—42° C. Spez. Gew. bei 15° C. = 1,354. Wurde vorübergehend als Ersatz des Chloroforms empfohlen.

Methylenchlorid-Richardson, sog. englisches Methylenchlorid, ist eine Mischung von 1 Vol. Methylalkohol (oder Aethylalkohol) mit 4 Vol. Chloroform.

Compound-liquid-Richardson ist eine gesättigte Lösung von Methylchlorid in Chloroform.

Methylchlorid, flüssiges, CH_3Cl wird in Frankreich als lokales Kälte-Anästheticum angewendet. Der Versandt und die Abgabe sind nur in druckfesten Gefässen möglich.

Chrysarobinum.

Chrysarobin; Chrysaroben; Acidum chrysophanicum (s. unten). Die rohe Droge: **Goapulver; Bahiapulver; Araroba; Pulvis Goa; Po d'Araroba; Po de Bahia; Poh Bahia; Po de Goa; Goa-powder**[1]).

Gelbes, leichtes, krystallinisches Pulver, erhalten durch Reinigung der in Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse. Mit 2000 Theilen Wasser gekocht, giebt Chrysarobin, ohne sich völlig zu lösen, ein schwach braunröthlich gefärbtes, geschmackloses Filtrat, welches Lackmuspapier nicht verändert und durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt wird. Ammoniakflüssigkeit, welche man mit Chrysarobin schüttelt, nimmt im Laufe eines Tages allmählich karminrothe Farbe an. Streut man 0,001 g Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit violett.

Auf Schwefelsäure gestreut, gebe Chrysarobin eine röthlichgelbe Lösung. In 150 Theilen heissem Weingeiste, in warmem Chloroform und in Schwefelkohlenstoff muss es sich bis auf einen geringen Rückstand auflösen. Im offenen Schälchen erhitzt, schmilzt Chrysarobin, stösst gelbe Dämpfe aus, verkohlt wenig und muss zuletzt ohne Rückstand verbrennen.

Geschichtliches. Das Goapulver, aus dem das Chrysarobin dargestellt wird, stammt aus Brasilien, wurde aber zuerst aus Portugiesisch-Indien bekannt, wo es Kemp 1864 als Heilmittel gegen eine Hautkrankheit kennen lernte. (Daher der Name Po de Goa.) Vermuthlich ist es in Indien im 18. Jahrhundert aus Brasilien, wo es seit jeher angewandt wurde, durch die Jesuiten eingeführt worden. 1875, nachdem es in England bekannt geworden war, wurde es von Attfield untersucht, der in demselben Chrysophansäure nachwies. In demselben Jahre erkannte es Da Silva Lima als identisch mit dem in Brasilien bei den Eingeborenen als Araroba und Arariba und bei den Portugiesen als Po de Bahia bekannten Produkt und theilte mit, dass es von einer Leguminose stamme. 1879 beschrieb Aguiar diese Leguminose als *Andira Araroba*. Liebermann und Seidler stellten 1878 fest, dass der Hauptbestandtheil

---

[1]) Die beigefügten Synonyma bezeichnen also zum Theil Substanzen, welche der Droge des Arzneibuches nicht ganz entsprechen.

der Droge nicht Chrysophansäure, sondern ein Reduktionsprodukt derselben, das Chrysarobin, welchen Namen bereits Kemp der Droge gegeben hatte, sei.

Zum Verständniss der ganzen Sachlage muss man beachten, dass der Chemiker unter Chrysarobin die in dem Goapulver enthaltene chemische Verbindung $C_{30} H_{26} O_7$ versteht, während das Arzneibuch unter dem gleichen Namen die diese chemische Verbindung enthaltende Droge, das gereinigte Goapulver, aufnahm.

Vorkommen und Gewinnung. Die Stammpflanze der Droge, *Andira Araroba* Aguiar (Papilionaceae — Dalbergieae), ein starker Baum, ist in den Wäldern der Provinz Bahia 13—15° s. Br. in Brasilien häufig, er führt bei den Eingeborenen den Namen Angelino amargoso. Den Holztheil des Baumes durchziehen lange Spalten oder Höhlungen, welche die Araroba in Form eines glanzlosen, gelben Pulvers enthalten. Dieses Pulver entsteht nach den Untersuchungen Vogl's zunächst in den Zellen des Holzes (Holzparenchym, Gefässe und Libriform), worauf bald eine Desorganisation der Zellwände eintritt, die dann an der Bildung des Secretes theilnehmen und auf diese Weise die genannten Spalten und Lücken im Holz entstehen lassen, die sich danach als lysigene Secretbehälter documentiren.

Diese Bäume, und zwar möglichst dicke, werden gefällt, in Blöcke zersägt und die Blöcke gespalten, um die Lücken, die das Secret enthalten, bloszulegen, worauf man die Araroba mit der Axt aus ihnen auskratzt. Das ursprünglich gelbe Pulver wird an der Luft allmählich dunkler, bis leberbraun oder violett. Das so gewonnene, unter dem Mikroskop krystallinische Pulver ist stark mit Holztheilen verunreinigt, die entfernt werden müssen.

Zur Reinigung werden aus der Araroba zunächst die grösseren Holzstücke etc. ausgelesen und dann das Pulver in verschiedener Weise weiter behandelt. Zuweilen wird es einfach durch ein feines Sieb geschlagen und dieses Produkt als Araroba depurata oder pulv. subt. in den Handel gebracht. Beim Pulvern ist grosse Vorsicht zu beobachten, da das Pulver in den Augen und auch auf der unbedeckten Haut Entzündungen hervorrufen kann. — Meist wird die Araroba mit kochendem Benzol behandelt und das Filtrat eingedampft. Das so gewonnene Präparat geht meist im Handel als Chrysarobinum oder Acid. chrysophanic. crud.[1]). Zur Reindarstellung wird das aus Benzol gewonnene Präparat aus Eisessig umkrystallisirt. Leider giebt das Arzneibuch keine Anweisung, ein wie und in welcher Weise gereinigtes Präparat in Gebrauch genommen werden soll und von allen aufgeführten Proben lässt wohl nur die letzte, nach der das Chrysarobin ohne Rückstand verbrennen soll, darauf schliessen, dass das Arzneibuch mindestens das mit Benzol extrahirte und eingedampfte Chrysarobin angewendet wissen will.

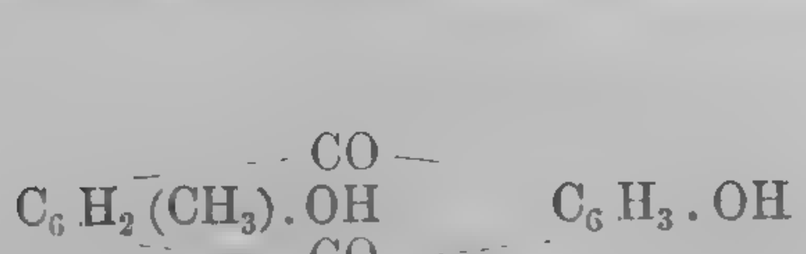
Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Benzol dargestellte Chrysarobin bildet ein mattes, heller oder dunkler gelbes Pulver von 0,920—0,922 spez. Gew. Unter dem Mikroskop erweist es sich zum grössten Theil aus feinen nadelförmigen Krystallen, die meist zu rundlichen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Lässt man einen Tropfen des Benzolauszuges auf dem Objektträger verdunsten, so erhält man ebenfalls die aus Nadeln bestehenden Warzen, einzelne Nadeln und grössere Blättchen, die im polarisirten Lichte in allen Farben prächtig leuchten. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man auch einzelne ansehnliche, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 170—178°. Geruch- und geschmacklos. Zu seiner Lösung erfordert es 33 Theile siedendes Benzol, 32 Theile siedenden Amylalkohol, 230 Theile Schwefelkohlenstoff und ähnliche Quantitäten Weingeist, Aether, Benzin, fette und flüchtige Oele. Es ist unzersetzt sublimirbar, doch entsteht dabei eine kleine Menge eines Körpers $C_{15} H_{12}$. Es ist unlöslich in verdünnter Kalilauge, löslich in concentrirter mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe vollständig, von kochend heisser Salpetersäure (1,185 spez.

[1]) Die letztere Bezeichnung ist natürlich wissenschaftlich unzutreffend.

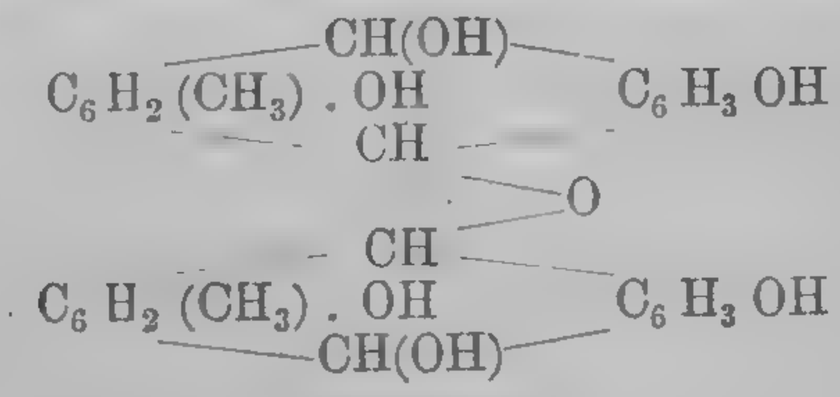
Gew.) in geringem Maasse mit rothgelber Farbe gelöst. Den vom Arzneibuch angeführten Identitätsprüfungen ist nichts hinzuzusetzen.

Chemie. Der Hauptbestandtheil des Chrysarobins des Arzneibuches ist die chemische Verbindung Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$. Dieselbe ist in dem durch Benzol gereinigten Präparate zu etwa 90 % enthalten, daneben sind noch etwa 10 % in Benzol lösliche Unreinigkeiten vorhanden.

Das Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$ ist ein Abkömmling der Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$. Es entsteht aus der letzteren dadurch, dass bei der Reduktion 2 Mol. Chrysophansäure zunächst Wasserstoff aufnehmen und sich alsdann unter Wasseraustritt vereinigen.



Chrysophansäure.



Chrysarobin.

$$2\,[C_{15}H_{10}O_4] + 8\,H = H_2O + C_{30}H_{26}O_7$$

Chrysophansäure — Chrysarobin.

Umgekehrt kann nun durch Oxydation das Chrysarobin wieder in Chrysophansäure zurückverwandelt werden.

$$C_{30}H_{26}O_7 + 4\,O = 3\,H_2O + 2\,[C_{15}H_{10}O_4]$$

Chrysarobin — Chrysophansäure.

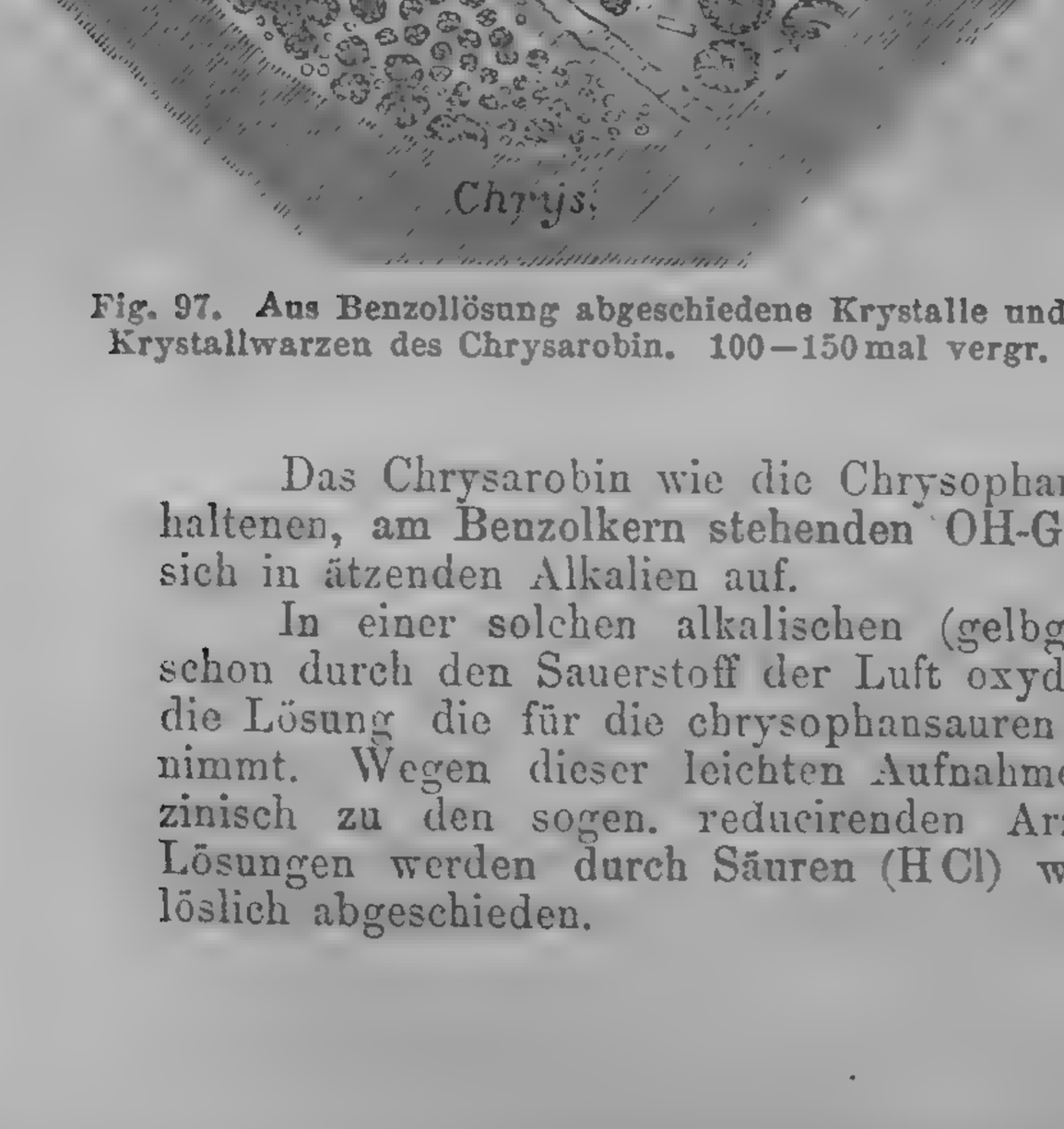


Fig. 97. Aus Benzollösung abgeschiedene Krystalle und Krystallwarzen des Chrysarobin. 100—150 mal vergr.

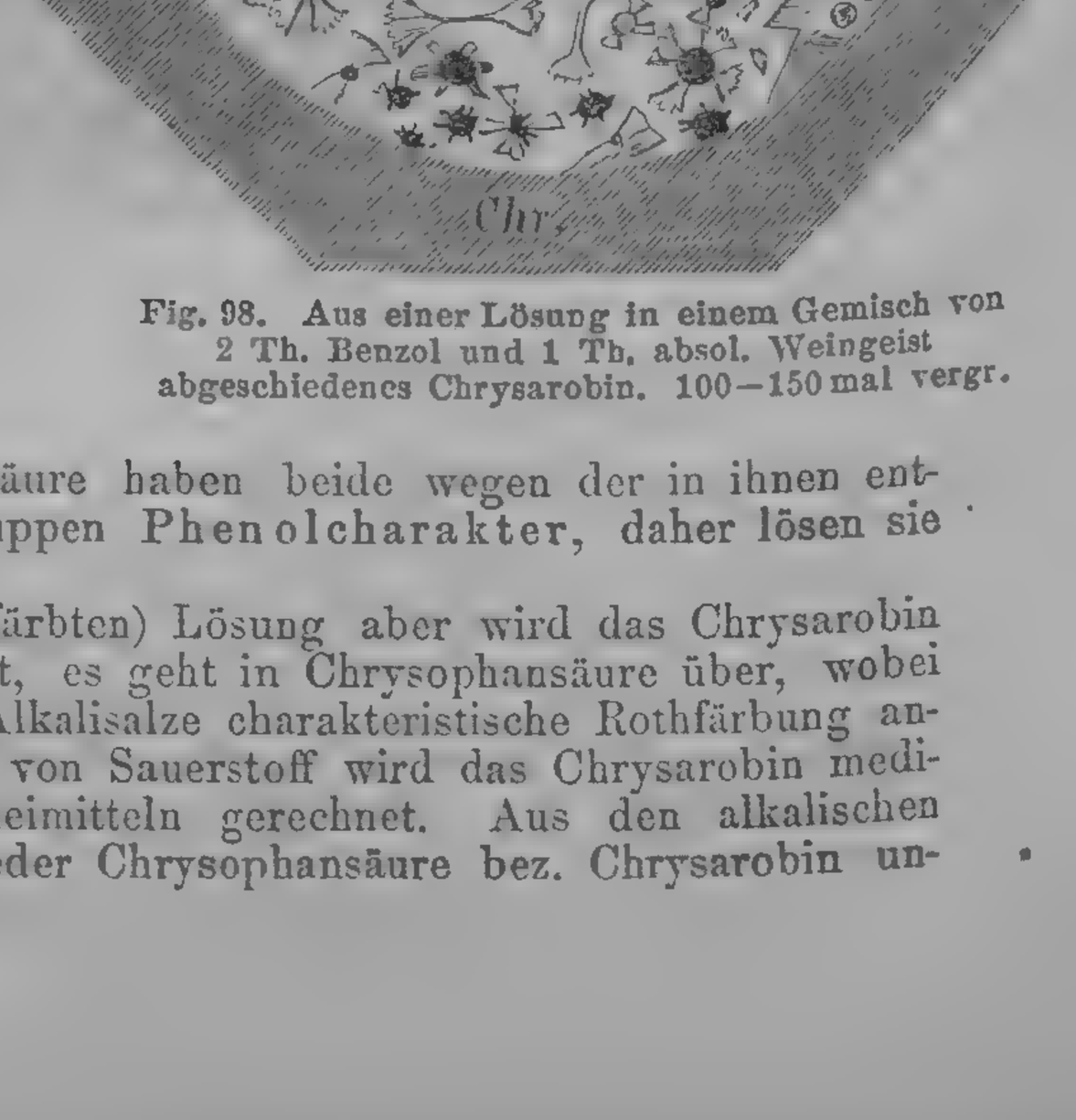


Fig. 98. Aus einer Lösung in einem Gemisch von 2 Th. Benzol und 1 Th. absol. Weingeist abgeschiedenes Chrysarobin. 100—150 mal vergr.

Das Chrysarobin wie die Chrysophansäure haben beide wegen der in ihnen enthaltenen, am Benzolkern stehenden OH-Gruppen Phenolcharakter, daher lösen sie sich in ätzenden Alkalien auf.

In einer solchen alkalischen (gelbgefärbten) Lösung aber wird das Chrysarobin schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, es geht in Chrysophansäure über, wobei die Lösung die für die chrysophansauren Alkalisalze charakteristische Rothfärbung annimmt. Wegen dieser leichten Aufnahme von Sauerstoff wird das Chrysarobin medizinisch zu den sogen. reducirenden Arzneimitteln gerechnet. Aus den alkalischen Lösungen werden durch Säuren (HCl) wieder Chrysophansäure bez. Chrysarobin unlöslich abgeschieden.

Aufbewahrung. Das Arzneibuch schreibt hierüber nichts vor. Lichtempfindlich ist das Chrysarobin nicht, ebensowenig hygroskopisch. Der Apotheker lasse sich indessen nicht verleiten, das Chrysarobin für eine harmlose Substanz zu halten. Im Gegentheile möge er sich sorgfältig davor hüten, den Staub von Chrysarobin einzuathmen oder selbst kleine Mengen von Chrysarobin auf seine Schleimhäute gelangen zu lassen. Nach der Dispensation von Chrysarobin wasche man sich sofort die Hände.

Prüfung. Die vom Arzneibuch angegebenen Prüfungen sind im Wesentlichen Identitätsreaktionen und hinreichend genau beschrieben, um eine Erläuterung überflüssig zu machen. Als ein Mangel ist zu bezeichnen, dass das Arzneibuch nicht völlige Löslichkeit in kochendem Benzol gefordert hat, 0,1 gr Chrysarobin muss sich in 4,5 ccm kochendem Benzol völlig auflösen. Es wäre damit das Unsichere im Text des Arzneibuches beseitigt, das darin besteht, dass das Chrysarobin in allen vorgeschriebenen Flüssigkeiten: Wasser, Weingeist, Chloroform und Schwefelkohlenstoff einen Rückstand lassen darf, dessen Menge nicht angegeben ist. Bis zu einem gewissen Grade würden, mit Ausnahme der völligen Flüchtigkeit beim Erhitzen, wie bereits erwähnt, alle Proben auch von einem guten Ararobapulver ausgehalten werden. Es ist daher dringend anzurathen, bei einer so theuren Droge auf die völlige Löslichkeit in Benzol zu prüfen. Einen Tropfen des Benzolauszuges lässt man dann auf dem Objektträger verdunsten und prüft unter dem Mikroskop bei 150facher Vergrösserung, wobei die oben beschriebenen Krystallformen sichtbar werden müssen.

Von Verfälschungen des Chrysarobins ist nichts bekannt geworden, eine solche mit Chrysophansäure ist ausgeschlossen, da letztere sehr viel theurer wie Chrysarobin ist.

Anwendung. Das durch Benzol gewonnene Chrysarobin wirkt zugleich brechenerregend und abführend. Es verdankt diese Wirkung hauptsächlich einem in demselben enthaltenen Harz, das für sich angewendet 4—5mal stärker wirkt als Chrysarobin. Da aber dabei bedenkliche Nebenerscheinungen auftreten, wie Irritation der Blase, Urinverhaltung und Hämaturie (bei 0,2 schon heftige Magenschmerzen), wird es innerlich kaum angewendet. Dagegen wird es äusserlich in Form von Salben bei verschiedenen Hautkrankheiten: Psoriasis und solchen parasitären Charakters, wie Pityriasis versicolor und Tinea tonsurans mit gutem Erfolge viel benutzt. Bei Verwendung starker Salben (20 Proc.) entsteht schon nach wenigen Einreibungen eine heftige, über die Einreibungsstelle hinaus sich erstreckende Dermatitis. Man hat deshalb vorgeschlagen, die Stelle, welche eingerieben werden soll, mit einem Ring von Heftpflaster zu umgeben. Die Einreibungsstelle ist von Chrysarobin braun gefärbt, welche Färbung so lange bleibt, bis sich die Haut erneuert hat. Waschungen mit Benzol sollen die Entfärbung beschleunigen. Es hinterbleibt dann meist noch ein weisser Fleck. — Im Urin findet sich das Chrysarobin theils als solches, theils als Chrysophansäure. Die Ph. G. II schrieb, den damals herrschenden Anschauungen über die chemische Natur von Chrysarobin folgend, vor, dass Chrysarobin dispensirt werden sollte, wenn der Arzt zum äusserlichen Gebrauch Chrysophansäure verordnete. Da man jetzt die Verschiedenheit beider Körper erkannt hat, ist diese Bemerkung im Arzneibuche fortgefallen. Trotzdem wird es unbedenklich sein, wenn der Apotheker auch jetzt ebenso verfährt, da viele Aerzte sich noch im guten Glauben befinden, dass beide Körper identisch sind.

Cocaïnum hydrochloricum.

Cocaïnhydrochlorid; Cocaïnchlorhydrat; Salzsaures Cocaïn; Chlorhydrate de Cocaïne; Hydrochlorate of Cocaïne.

Farblose, durchscheinende, geruchlose, wasserfreie Krystalle, welche mit Wasser und mit Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. In der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten

Lösung ruft Quecksilberchlorid- einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen, in Weingeist und in Aether leicht löslichen Niederschlag hervor.

In 1 ccm Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure löse sich je 0,1 g des Salzes ohne Färbung auf. 0,1 g Cocaïnhydrochlorid in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, liefere eine Flüssigkeit, die durch 1 Tropfen einer Lösung von 1 Theil Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser violett gefärbt wird. Bei Ausschluss von Staub zeige diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme. Erhitzt, hinterlasse das Salz keinen Rückstand.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Geschichtliches. Niemann isolirte zuerst 1860 das Cocaïn aus den Cocablättern. Er gab ihm die Formel $C_{16}H_{20}NO_4$. Die richtige Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ wurde von Lossen aufgestellt. Lossen isolirte auch das Hygrin aus den Cocablättern und warf das erste Licht auf die Constitution des Cocaïns, indem er die Spaltung desselben in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol ausführte und aufklärte. W. Merck stellte das erste künstliche Cocaïn durch Erhitzen von Benzoylecgonin mit Jodmethyl und Methylalkohol dar.

A. Einhorn klärte die Constitution des Cocaïns auf.

Demarle beobachtete schon 1862 die locale, anästhesirende Wirkung des Cocaïns. Moréno wies schon 1868 auf die praktische Verwendbarkeit des Cocaïns hin. Die medicinische Anwendung desselben erfolgte jedoch in grösserem Maassstabe erst nach den Mittheilungen der Versuche Freud's und Koller's 1884. Seit dieser Zeit erschienen zahlreiche Publikationen über die Wirkung und Anwendungsweise dieses für den Arzneischatz so wichtigen Alkaloides.

Der **Cocastrauch,** *Erythroxylon Coca* Lam., Gattung der nach ihr benannten Familie, wird bis 1,5 m hoch. Er trägt kleine gestielte Blüthen, die blattwinkelständig einzeln und in Büscheln, mit 2 Vorblättern vorhanden sind. Die Corolle ist gelbweiss, 4blätterig, jedes Blatt mit einer aufrechten Ligula versehen. Zehn Staubgefässe, am Grunde zu einer Röhre verwachsen. Fruchtknoten 3fächerig, oberständig. Blätter wechselständig, an 5—7 mm langen Stielen, mit kleinen Nebenblättern, eiförmig bis elliptisch, kahl, 4—8 cm lang, 2—4 cm breit, an der Spitze oft ausgerandet mit einem kleinen Stachelspitzchen, ganzrandig, der Rand etwas nach unten umgerollt. Neben dem Mittelnerven verlaufen in einem flachen Bogen bei den meisten Blättern 2 feine Streifen[1]), die dadurch zu Stande kommen, dass die Ränder der Blätter in der Knospe an diesen Stellen nach oben umgekniekt sind. Der Strauch folgt in Südamerika dem Zuge der Anden bis zu 1800 m Höhe, im Norden bis 11° n. B., im Süden bis 21° s. B., ist also heimisch in Peru, Bolivia, Ecuador, Columbien, Brasilien. Er wird auch vielfach cultivirt, ausser Südamerika in Westindien, Sansibar, Australien, Ostindien. Besonders die letzteren Culturen scheinen gute Erfolge zu erzielen.

Als Bestandtheile der Cocablätter werden angegeben: Cocaïn = $C_{17}H_{21}NO_4$, amorphe Cocabasen namentlich Truxillin (= Truxillcocaïn, Isatropylcocaïn, Cocamin) $C_{19}H_{23}NO_4$, Hygrin (nach Hesse = $C_{12}H_{13}N$, nach Liebermann ein Gemisch mehrerer Basen), Cinnamylcocaïn $C_{19}H_{23}NO_4$, ferner Spuren eines flüchtigen Oeles, ein in Aether und in siedendem Alkohol lösliches Wachs $C_{32}H_{36}O_2$ und Cocagerbsäure, welche nach Warden die Formel $C_{17}H_{22}O_{10} + 2H_2O$ besitzen soll.

Darstellung. Die Darstellung des Cocaïns ist eine fabrikmässige, und werden die Darstellungsmethoden von den einzelnen Fabriken als Geheimniss bewahrt.

Man kann in folgender Weise verfahren:

Die fein gepulverten Cocablätter werden mit einer 20proc. Sodalösung angefeuchtet, hierauf mit Mineralölen — wie z. B. Benzin, Petroläther, Petroleum — angerührt oder

---

[1]) Dieselben gelten als Erkennungsmerkmal für Cocablätter.

ausgeschüttelt. Man verwendet hierzu etwa 10 Theile des Mineralöls auf 1 Th. Blätter. Die in das Oel übergegangenen Cocaalkaloide werden demselben mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. In gleicher Weise werden noch einige Oelauszüge bis zur völligen Erschöpfung der Cocablätter gemacht. Die saure Lösung der Alkaloide wird mit überschüssiger Sodalösung versetzt, es fällt Cocaïn mit Isatropylcocaïn, Cinnamylcocaïn und etwas Hygrin aus. In der Lauge verbleibt der grössere Theil des Hygrins. Das abfiltrirte und abgepresste Rohcocaïn wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Das gewonnene reine Cocaïn wird zur Ueberführung in das Chlorhydrat in wenig starkem Alkohol gelöst und die Lösung mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt. Es krystallisirt alsdann das Chlorhydrat aus.

Eigenschaften des Cocaïns. Das freie Cocaïn krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen, monoklinen, 4 bis 6seitigen Prismen. Es schmilzt bei 98° C., hat einen bitterlichen Geschmack und macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Es löst sich in etwa 700 Theilen Wasser von 12° C. und ist leichtlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Essigäther, Petroleum. Die Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Die Formel des Cocaïns ist $C_{17}H_{21}NO_4$. Cocaïn wird von verdünnten Säuren leicht gelöst und bildet mit ihnen meist krystallisirbare Salze. Die wässerigen Lösungen werden durch Ammoniak, Alkali- oder Alkalicarbonatlösungen gefällt.

Saure Cocaïnlösungen geben mit Kaliumferrocyanid- und Chromsäurelösungen Niederschläge, ferner geben die Cocaïnsalzlösungen starke Niederschläge mit den allgemeinen Alkaloidreagentien. Charakteristisch für Cocaïn ist die folgende Reaktion: Mischt man einige Tropfen einer Cocaïnlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und fügt einige Tropfen einer 5 proc. Palladiumchlorürlösung hinzu, so entsteht ein schön rother Niederschlag, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in unterschwefligsaurem Natrium. (Greittherr[1]).)

Therapeutische Verwendung finden ausser dem offizinellen Chlorhydrat die folgenden Salze:

Cocaïnsalicylat, $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_7H_6O_3$. Bildet dicke kurze Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Cocaïnnitrat, $C_{17}H_{21}NO_4$, HNO_3. Bildet grosse Tafeln, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

Cocaïnbromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr, verhält sich dem Chlorhydrat analog, in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich wie dieses.

Zersetzungsprodukte des Cocaïns und Constitution.

1. Cocaïn spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol und Benzoylecgonin[2]).
2. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin[3]).
3. Ecgonin giebt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid Anhydroecgonin.

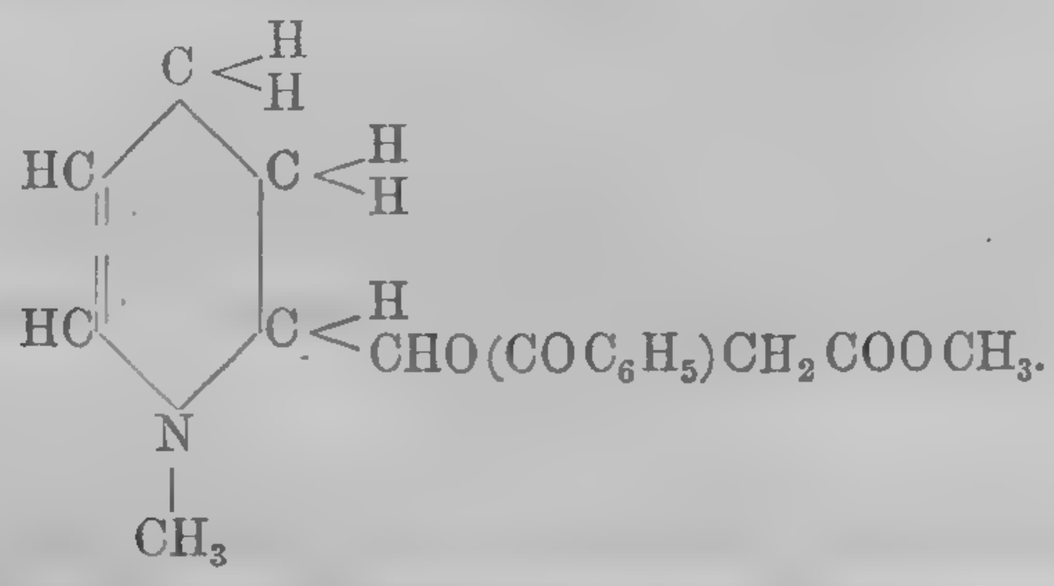
Dieses letztere entsteht auch direkt beim 8stündigen Erhitzen von Cocaïn mit Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt ist[4]).

4. Beim Erhitzen von Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure auf 280° C. entsteht Tropidin[5]).
5. Ecgonin oxydirt sich in verdünnter wässeriger Lösung durch allmähliches Eintragen einer verdünnten Chamäleonlösung zu Cocayloxyessigsäure[6]).
6. Ecgonin giebt bei der Destillation mit Kalk und Zinkstaub α-Aethylpyridin[7]).

---

[1]) Pharm. Ztg. 1889, S. 617.
[2]) Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 48.
[3]) Lossen, Ann. d. Chem. 133, S. 361.
[4]) Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, S. 3035.
[5]) Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, S. 1338.
[6]) Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, S. 3033.
[7]) Stoehr, Ber. d. d. chem. Ges. XXII, S. 1127.

Diese Zersetzungen des Cocaïns klären dessen Constitution auf, sie zeigen, dass dasselbe in nachfolgender Weise constituirt ist:



Die sub 1 bis 5 angeführten Spaltungen verlaufen demnach wie folgt:

1. $C_6NH_{10}.CHO(CO\,C_6H_5)CH_2COO\,CH_3 + H_2O$
Cocaïn Wasser

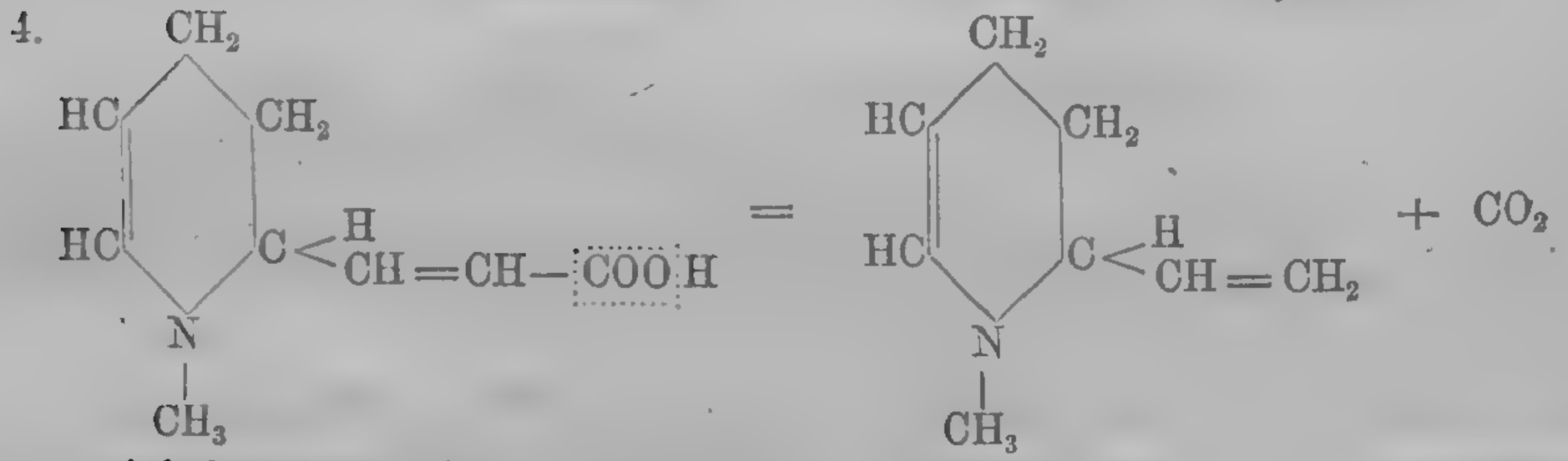
$= C_6NH_{10}.CHO(CO\,C_6H_5)CH_2COOH + CH_3OH$
Benzoylecgonin Methylalkohol.

2. $C_6NH_{10}.CHO(CO\,C_6H_5)CH_2COO\,CH_3 + 2\,H_2O$
Cocaïn Wasser

$= C_6NH_{10}.CHOH.CH_2COOH + C_6H_5COOH + CH_3OH$
Ecgonin Benzoësäure Methylalkohol.

3. $C_6NH_{10}.CHO(CO\,C_6H_5)CH_2COOCH_3 + H_2O =$
Cocaïn Wasser

$C_6NH_{10}.CH=CHCOOH + C_6H_5COOH + CH_3OH$
Anhydroecgonin Benzoësäure Methylalkohol.

4. 

Anhydroecgonin Tropidin Kohlensäure.

5. $2\,(C_6NH_{10}.CHOH.CH_2COOH) + 3\,O_2$
Ecgonin Sauerstoff

$= 2\,(C_6NH_{10}.CH.OH.COOH) + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$
Cocayloxyessigsäure Kohlensäure Wasser.

4. zeigt ferner die nahen Beziehungen des Cocaïns zum Atropin. Auf diesem Wege ist die Ueberführung des ersteren Alkaloids in das letztere ermöglicht. (Siehe Atropin. sulfuricum. S. 351.)

Synthetisches Cocaïn. Ecgoninderivate.

Aus dem stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte des Cocaïns, dem Ecgonin, kann auf 2 Wegen Cocaïn synthetisch dargestellt werden:

1. Man benzoylirt zunächst das Ecgonin durch Behandlung desselben mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und methylirt hierauf das gewonnene Benzoylecgonin durch Auflösen desselben in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas[1]).

[1]) C. Liebermann und F. Giesel. D.R.-P. 47602.

2. Man stellt aus Ecgonin zunächst durch Auflösen desselben in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas den Methylester dar und führt diesen durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in das Benzoylderivat: das Cocaïn über[1]).

Diese Verfahren werden technisch verwerthet, indem aus den in den Cocablättern enthaltenen Ecgoninderivaten, (den sog. „Nebenalkaloïden“ der Coca), dem Cinnamyl- und dem Isatropylcocaïn, durch Spaltung derselben mit Salzsäure zunächst Ecgonin und aus letzterem mit Hülfe dieser Methoden künstliches Cocaïn mit denselben Eigenschaften wie das natürliche gewonnen werden kann. Die bei der Spaltung des Isatropylcocaïns neben Ecgonin erhaltene Säure $C_9H_8O_2$ wird Isatropasäure, Cocasäure, Truxillsäure genannt.

Substituirt man in dem obigen Verfahren den Methylalkohol durch andere Alkohole, das Benzoylchlorid durch andere Säurechloride, so erhält man eine ganze Anzahl von alkylirten Acylirungsprodukten des Ecgonins, welche in ihrer physiologischen Wirkung dem Cocaïn nahe stehen.

Von solchen Körpern sind unter anderen folgende bekannt:

Benzoylecgoninäthylester (Homococaïn, Cocäthylin),

$$C_6NH_{10}.CHO(CO\,C_6H_5)CH_2COO\,C_2H_5,$$

krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen. Schmelzp. 109°.

Cinnamylcocaïn, $C_6NH_{10}CHO\,(C_9H_7O)CH_2COO\,CH_3$, bildet kurze, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp. 121°. Es ist aus Ecgoninmethylester und Cinnamylchlorid synthetisch dargestellt worden und ist auch in den Cocablättern enthalten, aus welchen es mit dem künstlichen völlig identisch isolirt werden kann. Dieses Cocaalkaloid wird durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt und können Verunreinigungen des Cocaïns mit demselben dadurch leicht erwiesen werden.

γ Isatropylcocaïn, $C_{19}H_{23}NO_4$, wurde synthetisch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von γ Isatropylecgonin gewonnen, welches am besten durch Einwirkung von γ Isatropasäureanhydrid $(C_9H_7O)_2O$ auf Ecgonin dargestellt wird. In den Cocablättern ist dieselbe Base enthalten. Dieses Alkaloid ist amorph und bildet amorphe Salze. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich vom Cocaïn durch seine schwerere Löslichkeit in Ligroïn und in Ammoniaklösung. Es ist sehr giftig, wird aber durch Kaliumpermanganat nicht oxydirt. S. unter Prüfung.

Rechtsecgonin. Rechtscocaïn.

Erwärmt man Ecgonin oder Ecgoninderivate (Benzoylecgonin, Cocaïn u. a. m.) 24 bis 72 Stunden lang mit einer concentrirten (30proc.) Aetzkalilösung, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch eine neue, optisch rechtsdrehende Base, das Rechtsecgonin[2]) isoliren. Das Rechtsecgonin krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 254° (der Schmelzpunkt des Ecgonins liegt bei 198°). Rechtsecgonin ist in absolutem Alkohol viel schwerer löslich wie Ecgonin.

Aus dem Rechtsecgonin lassen sich auf dieselbe Weise wie aus dem Ecgonin alkylirte und acylirte Derivate gewinnen, welche das polarisirte Licht nach rechts drehen und den Linksecgoninderivaten analog physiologisch wirken. Ein das meiste Interesse beanspruchender Repräsentant dieser Reihe ist das Rechtscocaïn[3]). Dieses Alkaloid kann in prismatischen Krystallen erhalten werden, Schmelzpunkt 43—45°.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in grossen (wahrscheinlich monoklinen) Blättern vom Schmelzpunkt 205°. (Das Linkscocaïnchlorhydrat bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt, breite (wahrscheinlich rhombische) Tafeln, Schmelzpunkt 181,5.) Es ist in Wasser viel schwerer löslich wie das Chlorhydrat des gewöhnlichen Cocaïns.

Eigenschaften des Cocaïnhydrochlorids. Das Cocaïnhydrochlorid bildet entweder farblose durchscheinende wasserfreie prismatische Krystalle, oder breite Tafeln, oder weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 181,5°. Es ist in 0,75 Th. kalten Wassers, leicht in wasserhaltigem, schwer in absolutem Alkohol löslich. Das Salz ist unlöslich in Aether, Petroleum, Benzin, Benzol

---

[1]) C. F. Boehringer & Söhne. D.R.-P. 47713.
[2]) A. Einhorn und A. Marquardt. Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXIII. p. 489.
[3]) A. Einhorn und A. Marquardt. Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 468. 979.

und Toluol, löslich in Aceton und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es mit 2 Molekülen Wasser in prismatischen Nadeln, welche ihr Wasser sehr leicht abgeben. Das aus Alkohol krystallisirte Salz ist wasserfrei und nach der Formel: $C_{17}H_{21}NO_4HCl$ zusammengesetzt. Das Molekulargewicht ist 339,1. Es enthält 89,25% freie Base.

Die Lösungen besitzen einen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Gefühllosigkeit hervor. Die concentrirten wässerigen Lösungen werden durch Ammoniak und Alkalien gefällt. Kaliumpermanganat giebt in denselben einen krystallinischen violetten Niederschlag von Cocaïnpermanganat. (Giesel.) Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat. Verdünntere Lösungen geben mit Platin- und Goldchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag. Die ziemlich stark mit Salzsäure angesäuerte verdünnte, wässerige Lösung giebt mit Kaliumchromat einen orangegelben Niederschlag. (Mezger.)

Die wässerigen Lösungen zersetzen sich in einiger Zeit; ist es daher räthlich, solche nicht zu lange aufzubewahren.

Prüfung. I. Identitätsreaktionen. Man bereite eine Lösung von 0,25 gr des Salzes mit 25 ccm Wasser. Die Lösung muss völlig klar und neutral sein.

1. 5 ccm dieser Lösung geben auf Zusatz von einem Tropfen Kalilauge zuerst eine weisse milchige Trübung, aus welcher sich zunächst weisse harzige Klümpchen, später feine, weisse Nädelchen abscheiden.

Diese Abscheidung (von freiem Cocaïn) löse sich sehr leicht in Weingeist und Aether auf.

2. Je 5 ccm der gleichen Lösung geben, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchloridlösung einen weissen, flockigen Niederschlag (das Quecksilberdoppelsalz), auf Zusatz von Jodlösung einen braunen Niederschlag.

3. Setzt man zu 5 ccm der Lösung 5 Tropfen einer 5 proc. Chromsäurelösung, so bildet sich bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich sofort wieder löst. Fügt man zu der klaren Lösung 1 ccm reine conc. Salzsäure, so entsteht sofort ein mehr oder weniger harziger, orangegelber Niederschlag (von Cocaïnchromat). Bei allmählichem Zusatz der Salzsäure wird der Niederschlag mehr pulverig flockig. (K. Mezger[1]).)

4. 5 ccm der Lösung geben auf Zusatz von 2 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung einen violetten Niederschlag von Cocaïnpermanganat. (Giesel.)

5. Erwärmt man eine kleine Menge des Salzes mit alkoholischer Kalilauge in einem Reagircylinder, so trete alsbald der eigenartige Geruch des Benzoësäureäthyläthers auf. (Nachweis der Benzoylgruppe im Cocaïn.)

6. Eine Lösung von 0,1 gr des Salzes in 1 ccm conc. Schwefelsäure (siehe 9) gebe, mehrere Minuten im Wasserbade erhitzt, auf Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasser eine weisse krystallinische Ausscheidung von Benzoësäure, Nachweis der Benzoylgruppe im Cocaïn. (Biel.)

7. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Salzes gebe mit Silbernitrat eine weisse Fällung von Chlorsilber.

II. Nachweis von Verunreinigungen.

8. Eine kleine Probe des Salzes hinterlasse beim Verbrennen auf dem Platinbleche keinen Rückstand (anorganische Stoffe).

9. 0,1 gr des Salzes löse sich in 1 ccm conc. Schwefelsäure unter Gasentwicklung (HCl) farblos auf. (Eine Gelb- oder Braunfärbung deutet auf mangelhafte Reinigung des Cocaïns. Eine Beimengung von Zucker oder von anderen organischen Stoffen giebt eine Braunfärbung, eine solche von Salicin eine Rothfärbung.)

---

[1]) Pharm. Zeitg. 1889. p. 697.

10. 0,1 gr des Salzes löse sich in 1 ccm Salpetersäure farblos auf. (Eine zufällige Verunreinigung mit Morphin giebt eine rothe Färbung.)

11. Permanganatprobe.

0,1 gr des Salzes werden in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst. Ein Tropfen einer 1 proc. Kaliumpermanganatlösung rufe eine Violettfärbung hervor, welche im Laufe einer halben Stunde keine Abnahme zeige. Man achte hierbei darauf, dass kein Staub in die Lösung hineinfalle, welcher event. eine Reduktion der Permanganatlösung bewirken kann.

Diese Probe zeigt Verunreinigungen des Cocaïns mit Cinnamylcocaïn an, welches Alkaloid von Kaliumpermanganat vollkommen zerstört wird. Sind grössere Mengen dieser Cocabase in dem Cocaïn anwesend, so können mehrere Tropfen Permanganatlösung bei dieser Probe reducirt werden. Man kann hierbei annähernd rechnen, dass 1 Tropfen verbrauchter Permanganatlösung 0,4% Nebenalkaloidverunreinigung entspricht.

Diese Probe kann man verschärfen, indem man statt eines Tropfen einer 1 proc. Permanganatlösung einen solchen einer 1 promilligen Lösung zugiebt. Chemisch reines Cocaïnhydrochlorid hält diese Probe regelmässig (dasselbe gilt von guten im Handel anzutreffenden Waaren). Um die Färbung bei dieser verschärften Probe deutlicher hervortreten zu lassen, löse man besser 0,1 gr des Salzes in 1 ccm Wasser und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure.

12. Mac Lagan's Ammoniakprobe.

0,1 gr des Salzes werden in 87 ccm Wasser gelöst und 3 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. Die Lösung bleibe einen Moment lang klar, sie gebe dagegen bei heftigem Rühren mit einem Glasstabe sehr rasch einen krystallinischen Niederschlag (von freiem Cocaïn).

In jedem Falle muss bei einem reinen Cocaïnhydrochlorid bei heftigem Rühren im Laufe von 5 Minuten eine Krystallisation erfolgen.

Tritt eine solche nicht ein, so ist das Cocaïnhydrochlorid, von mangelhafter Reinigung herrührend, mit Substanzen verunreinigt, welche die Krystallisation hindern.

Eine sofort beim Ammoniakzusatze auftretende milchige Trübung deutet auf eine Verunreinigung mit mehreren Procenten Isatropylcocaïn (welches in Ammoniak schwerer löslich ist wie Cocaïn).

Eine Verunreinigung des Cocaïns mit dem giftigen Isatropylcocaïn wird durch die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches nicht erkannt. Es ist daher nöthig, wenn man sich von der Güte seines Präparates überzeugen will, die obige Probe noch auszuführen.

13. Eine Probe des Salzes, bei 100° erhitzt, gebe keine wesentliche Gewichtsabnahme (Abwesenheit von Krystallwasser). Vor mehreren Jahren war das bereits erwähnte wasserhaltige Cocaïnchlorhydrat $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$ vorübergehend einmal im Handel. Es bildete feucht aussehende, völlig durchsichtige Säulen, ist aber nach dem Arzneibuche nicht zugelassen.

Aufbewahrung. Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Wirkung, Anwendung und **Dosirung.** Das Cocaïn zeichnet sich durch seine Eigenschaft aus, die Endigungen der sensiblen Nerven vorübergehend zu lähmen, und zwar werden nur solche Nerventheile durch die Cocaïnwirkung beeinflusst, welche in direkte Berührung mit der Cocaïnlösung gelangen. Diese Eigenschaft hat dem Cocaïn seine weitgehende Anwendung als **locales Anästheticum** verschafft.

Die Schleimhäute resorbiren Cocaïn aus seiner wässerigen Salzlösung mit grosser Leichtigkeit und werden daher solche sehr rasch anästhesirt. Um an anderen Körperstellen eine Gefühllosigkeit hervorzurufen, muss man, da die Epidermis die Einwirkung der auf die Haut gebrachten Cocaïnlösung auf die Nervenendigungen verhindert, die Lösung subcutan injiciren, um sie mit den Nerven in Berührung zu bringen. Die Wirkung des Cocaïns tritt in einigen Minuten ein und hält 10—15 Minuten lang an.

Das Cocaïn hat in den wenigen Jahren seiner praktischen Verwendung eine sehr weitgehende therapeutische Bedeutung erlangt. Es findet Anwendung bei chirurgischen

Operationen, Zahnextraktionen, zur Beseitigung von Zahn- und Brandwundschmerzen. Es ist ein unschätzbares Mittel bei operativen Eingriffen in die Nase, den Rachen, den Kehlkopf, die Urogenitalapparate, wie in der Ophthalmologie geworden. — Man verwendet zu Bepinselungen von Schleimhäuten 10 bis 20 proc. Cocaïnhydrochloridlösungen, zu Einträufelungen in das Auge 2 bis 10 proc., zu Injectionen 5 bis 10 proc. Lösungen.

Bei Zahnextraktionen wird das Fleisch des kranken Zahnes zuerst mit der Cocaïnlösung eingerieben, hierauf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pravazspritze einer 5 proc. Lösung eingespritzt. Man kann auf solche Weise in den meisten Fällen mit 0,0125 bis 0,025 gr Cocaïn. mur. nach 5 bis 10 Minuten eine völlig schmerzlose Extraktion vornehmen.

Cocaïn, innerlich genommen, unterdrückt das Hunger- und Durstgefühl. Man verwendet es, um den Brechreiz bei Schwangerschaften und bei der Seekrankheit zu beseitigen. Es findet ferner Anwendung zur Bekämpfung des Morphinismus. Vor dem länger fortgesetzten, regelmässigen Cocaïngebrauch ist unbedingt zu warnen, da derselbe eine Nervenzerrüttung, entsprechend der chronischen Morphinvergiftung, hervorruft (Cocaïnismus.) Die grösste Einzelgabe beträgt 0,05 gr, die grösste Tagesgabe 0,15 gr.

Codeïnum phosphoricum.

Kodeïnphosphat; Phosphorsaures Kodeïn; Phosphate de Codeïne; Phosphat of Codeia.

Feine, weisse, bitter schmeckende Nadeln, welche sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist lösen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Bei 100° verlieren 100 Theile Kodeïnphosphat nahezu 8 Theile an Gewicht.

0,01 g Kodeïnphosphat liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, welche in 100 ccm einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. In der wässerigen Lösung des Kodeïnphosphats (1 = 20) ruft Silbernitratlösung einen gelben, Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor.

Die Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanids in 10 ccm Wasser, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der wässerigen Kodeïnphosphatlösung (1 = 100) nicht sofort blau gefärbt. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Kodeïnphosphats (1 = 20) werde durch Silbernitratlösung nicht verändert, durch Baryumnitratlösung nicht sogleich getrübt.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,1 g. Grösste Tagesgabe 0,4 g.

Geschichtliches. Das Kodeïn wurde im Jahre 1832 von Robiquet entdeckt und *Codeïne* (von *κώδεια* oder *κώδη*, Mohnkopf) genannt. Er schied es aus dem von Gregory zuerst dargestellten Doppelsalze, aus den Chlorhydraten des Morphins und Kodeïns bestehend, ab. Anderson untersuchte und bestimmte diese Opiumbase näher.

Darstellung. Das Kodeïn ist zu 0,5—0,75 Proc. im Opium enthalten. Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Morphins nach der Robertson'schen und von Gregory modificirten Methode gewonnen. Der aus 1000 gr Opiumpulver mit kaltem Wasser erhaltene Auszug wird mit 100 gr Marmorpulver gemischt, nach dem Absetzen und Dekanthiren zur Sirupsdicke eingedampft, dann in 3 Litern kaltem Wasser

gelöst, filtrirt, wiederum bis auf 750 ccm eingedampft und noch heiss mit 50 gr reinem Chlorcalcium in concentrirter Lösung und etwa 10 gr Salzsäure vermischt, nach einiger Zeit filtrirt, nochmals weiter eingedampft, nach Beseitigung etwa ausgeschiedenen meconsauren Calciums bis zur Sirupsdicke abgedampft und zwei Wochen bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit in Gestalt dunkelbrauner Krystallmassen ein Doppelsalz, aus Morphin- und Kodeïnhydrochlorid bestehend, ausgeschieden. Diese Salzmasse wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und umkrystallisirt, wiederum gelöst, mit thierischer Kohle entfärbt und die Lösung bis zum geringen Ueberschuss mit Aetzammon versetzt. Morphin wird dadurch vollständig abgeschieden, während Kodeïn in Lösung bleibt. Die durch Filtration von dem Morphin befreite Lösung enthält Ammoniumchlorid und Kodeïnhydrochlorid. Sie wird mit etwas Kalilauge versetzt und erwärmt, um einen Theil des Ammoniumchlorids zu zersetzen, dann zur Krystallisation eingedampft. Das Kodeïnhydrochlorid, welches in 20 Th. kaltem Wasser löslich ist, krystallisirt zuerst heraus. Zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit wird es in 5 Th. heissem Wasser gelöst, mit Aetzkali daraus das Kodeïn (in Gestalt einer öligen oder geschmolzenen) Masse abgeschieden, nach dem Erkalten und Erhärten in verdünnter Salzsäure gelöst, mit thierischer Kohle behandelt, dann wiederum mit Aetzkali ausgefällt und endlich aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt.

Zur Darstellung von Kodeïnphosphat fügt man zu officineller Phosphorsäure soviel Kodeïn, dass die Lösung gerade noch schwach sauer reagirt. Sowohl beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung, als auch beim Fällen derselben mit einem Ueberschuss von starkem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das dem Arzneibuche entsprechende Kodeïnphosphat von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O.$$

Wird das officinelle Kodeïnphosphat der eben angegebenen Zusammensetzung aus verdünntem Alkohol unter Erwärmen umkrystallisirt, so erhält man ein wasserärmeres Präparat

$$2[C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4] + H_2O \text{ oder } C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Ausserdem kommen im Handel noch Präparate vor, deren Phosphorsäuregehalt höher ist als dem Verhältniss $C_{18}H_{21}NO_3 : H_3PO_4$ entsprechen würde (E. Schmidt, Apoth.-Ztg. 1890, 366). —

Künstlich wird Kodeïn dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid oder Methylchlorid auf eine alkalische Morphinlösung (Dott):

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + NaOH + \underset{\text{Methyljodid}}{JCH_3} = NaJ + H_2O + \underset{\text{Kodeïn.}}{C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3}$$

Ferner durch Erhitzen von methylschwefelsaurem Natrium mit alkalischer Morphinlösung (Knoll):

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + NaOH + \underset{\substack{\text{Methylschwefelsaures}\\ \text{Natrium}}}{NaSO_4CH_3} = H_2O + SO_4Na_2 + \underset{\text{Kodeïn.}}{C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3}$$

Eigenschaften. Kodeïnphosphat bildet feine weisse Krystallnadeln und ist in 4 Theilen Wasser, in Alkohol schwerer löslich; daher wird die conc. wässerige Lösung durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach sauer.

Bei 100° C. verliert das Kodeïnphosphat alles Krystallwasser, dessen Menge das Arzneibuch auf nahezu 8% normirt. Hieraus ergiebt sich, dass das officinelle Kodeïnphosphat das nach der Formel $C_{18}H_{21}NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O$ zusammengesetzte sein soll. Dieses Kodeïnphosphat besteht aus 69 % Kodeïn $C_{18}H_{21}NO_3$, 22,6 % Phosphorsäure H_3PO_4 und 8,3 % Wasser H_2O. Sein Mol.-Gewicht ist = 433. — Nach E. Schmidt ist es eine charakteristische Eigenschaft des reinen Kodeïnphosphats, sich beim Trocknen bei 100° nicht oder kaum grau zu färben, während unreine Handelspräparate diese Färbung annehmen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das officinelle Kodeïnphosphat ein saures Salz der Phosphorsäure, da 1 Mol. Base mit 1 Mol. der dreibasischen

Phosphorsäure verbunden ist. — Durch Einwirkung ätzender Alkalien auf die Lösungen der Salze des Kodeïns, also auch auf diejenige des Kodeïnphosphates, wird die freie Base, das Kodeïn $C_{18}H_{21}NO_3$ in Freiheit gesetzt.

Das freie Kodeïn krystallisirt aus wasserfreiem Aether oder Benzin als wasserfreie Base $C_{18}H_{21}NO_3$, aus Wasser oder wasserhaltigem Aether als Hydrat der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3H_2O$. Freies Kodeïn löst sich in 80 Th. Wasser von mittlerer Temperatur oder 17 Th. siedendem Wasser. In Weingeist, Aether, Chloroform ist es leicht, weniger leicht in Benzin löslich. Ferner löst es sich in etwa 85 Th. Ammoniakflüssigkeit, sehr viel weniger in Kali- oder Natronlauge (Unterschied vom Morphin).

Wie schon unter Apomorphin angegeben wurde, wird Kodeïn durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° ebenso wie Morphin in Apomorphin umgewandelt, s. S. 293.

Aus diesem Spaltungsvorgange und aus der Möglichkeit, das Morphin durch Methylirung in Kodeïn überzuführen, ergiebt sich, dass das Kodeïn ein Methyläther des Morphins ist:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} \qquad\qquad \underset{\text{Kodeïn.}}{C_{17}H_{18}(CH_3).NO_3}$$

Eine nähere Constitutionsformel für das Kodeïn aufzustellen ist so lange verfrüht, als die Constitution des Morphins nicht mit Sicherheit feststeht.

Prüfung. Als Identitätsreaktion ist das Verhalten der Lösung des Kodeïns in conc. Schwefelsäure gegenüber oxydirenden Agentien aufgenommen worden: 0,01 gr Kodeïnphosphat löst sich in 10 ccm conc. Schwefelsäure ohne Färbung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, welche in 100 ccm 1 Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. Hierdurch unterscheidet sich das Kodeïn vom Morphin, dessen Salze sich nur in neutraler Lösung mit Eisenchlorid blau oder violett färben. Uebrigens wirken andere Oxydationsmittel in ähnlicher Weise, z. B. nach einiger Zeit schon der Sauerstoff der Luft, in kürzester Zeit auch Salpetersäure. — In der wässerigen Lösung des Kodeïnphosphats (1 = 20) ruft Silbernitratlösung einen gelben, Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor. Der gelbe Niederschlag ist Silberphosphat, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich, der weisse Niederschlag die freie Kodeïnbase, zum Unterschiede vom Morphin im Ueberschuss von Kalilauge unlöslich. — Auf Verunreinigungen ist in folgender Weise zu prüfen:

1. Die Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der wässerigen Kodeïnphosphatlösung (1 = 100) nicht sofort blau gefärbt. Diese Prüfung fahndet auf eine Beimischung von Morphin. Man wird gut thun, sie mit einer Durchschnittsprobe anzustellen. Der Mechanismus der Reaktion ist der, dass durch etwa beigemengtes Morphin das Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid reducirt wird, so dass alsdann „Berliner Blau“ entsteht. Die Beobachtung ist sofort anzustellen. — Die wässerige, durch Salpetersäure angesäuerte Lösung des Kodeïnphosphates (1 = 20) werde durch Silbernitratlösung nicht verändert (weisse Trübung = Chlor; der Zusatz von Salpetersäure ist nothwendig, um das Silberphosphat in Lösung zu halten), durch Baryumnitratlösung nicht sogleich getrübt. (Spuren von Schwefelsäure sind daher gestattet.)

Um sich ein sicheres Urtheil über den Werth eines Kodeïnphosphates zu bilden, führt man eine Bestimmung des Kodeïngehaltes zweckmässig in folgender Weise aus: Man löst 0,2 gr Kodeïnphosphat in 5 ccm Wasser, setzt 3 ccm Kalilauge zu und schüttelt 3 Mal hintereinander mit je 5 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in einem Glasschälchen verdunstet, das in Krystallen hinterbleibende Kodeïn bei 120° getrocknet und gewogen. Der Rückstand muss mindestens 0,13 gr (an wasserfreiem Kodeïn) betragen und ist noch auf völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen zu prüfen.

Aufbewahrung. Vorsichtig. Lichtempfindlich ist das Kodeïnphosphat nicht.

Anwendung. Kodeïn ist ein Narcoticum, wirkt aber milder als Morphin. Von dem letzteren soll es sich dadurch vortheilhaft unterscheiden, dass es keine üblen Neben- und Nachwirkungen erzeugt, auch Verstopfung nicht verursacht. Es ist daher an Stelle des Morphins namentlich bei Kindern, schwächlicheren und älteren Personen angezeigt.

Die grösste Einzelgabe beträgt 0,1 gr, die grösste Tagesgabe 0,4 gr.

Coffeïnum.

Koffeïn; Coffeïn.; Caffeïnum; Theïnum; Guaraninum; Caffeïne; Theïne; Guaranine; Caffeïne.

Weisse, glänzende, biegsame Nadeln, mit 80 Theilen Wasser eine farblose, neutrale, schwach bitter schmeckende Lösung gebend. 1 Theil Koffeïn wird von 2 Theilen siedendem Wasser zu einer Flüssigkeit gelöst, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Koffeïn löst sich in nahezu 50 Theilen Weingeist und in 9 Theilen Chloroform; in Aether ist es wenig löslich. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bereits bei 180° ohne Rückstand zu sublimiren.

Wird eine Lösung von 1 Theile Koffeïn in 10 Theilen Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbrother Rückstand, welcher bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurroth gefärbt wird. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Koffeïn werde durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt. Schwefelsäure und Salpetersäure sollen mit Koffeïn keine Färbung geben. Gerbsäurelösung ruft in der wässerigen Koffeïnlösung einen starken Niederschlag hervor, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,5 g.

Geschichtliches. Koffeïn wurde 1820 von Runge, 1821 von Pelletier, Caventou und Robiquet aus dem Kaffee rein dargestellt, später von Liebig und Wöhler seiner Zusammensetzung nach studirt. Das Koffeïn fand Oudry 1827 im Chinesischen Thee, Th. Martius 1840 in der Guarana, Stenhouse 1843 im Paraguaythee, Attfield 1865 in der Kolanuss. Man fand es bis zu 5 Proc. in der Guarana, den Früchten von *Paullinia sorbilis*, zu 2—3 Proc. im Chinesischen Thee, zu 0,5—1 Proc. im Kaffee, zu 1—1,2 Proc. in den trocknen Kaffeeblättern, zu 0,5—1 Proc. im Paraguaythee (den trocknen Blättern von *Ilex Paraguayensis*), zu 2 Proc. in der Guru- oder Kolanuss. Die Benennungen Koffeïn, Theïn, Guaranin, Psoraleïn bezeichnen einen und denselben Körper. In den genannten Pflanzen ist das Koffeïn an Kaffeegerbsäure und andere, den Gerbstoffen verwandte Säuren gebunden. Strecker stellte das Koffeïn künstlich aus dem Theobromin dar.

Darstellung. Die Gewinnung des Koffeïns erfolgt gegenwärtig fast nur noch aus dem Theestaub bez. Theekehricht, welcher höchstens etwa 1,7 Proc. Koffeïn enthält, übrigens zum Zwecke der Steuerersparniss in denaturirtem Zustande verarbeitet wird. Die Darstellung von Koffeïn ist zur Zeit höchst un-

lohnend. Während das kg Koffeïn vor etwa 25 Jahren noch 200 Mark kostete, stellt es sich jetzt auf 16 Mark.

Die Darstellung von Koffeïn im pharm. Laboratorium ist zwar nicht lohnend, aber zu Uebungszwecken zu empfehlen. Sie lässt sich zweckmässig mit einer Bestimmung des Koffeïngehaltes im Thee verbinden.

a) Darstellung kleinerer Mengen. Man zieht 100 gr gepulverten chin. Thee 4 Mal mit heissem, destillirtem Wasser aus. Die filtrirten Auszüge werden eingedampft und schliesslich unter Zusatz von 10—15 gr gebrannter Magnesia zur Trockne gebracht. Der trockne, gepulverte Rückstand wird alsdann mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt in der Regel ein etwas grünlich gefärbtes „Rohcoffeïn", welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

b) Darstellung grösserer Mengen. Die fabrikmässige Darstellung von Koffeïn erfolgt, wie schon bemerkt, aus dem Theestaube. Man extrahirt denselben mehrmals mit heissem Wasser, bringt die Auszüge durch Eindampfen zur Extraktconsistenz und zieht aus diesem Extrakt, nachdem zur Abscheidung von Gerbsäuren etc. Kalkmilch zugesetzt worden ist, das Koffeïn durch Behandeln mit Weingeist aus. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes hinterbleibt ein Rohcoffeïn, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Aus den letzten Mutterlaugen, sirupdicken, stinkenden Flüssigkeiten, hat Kossel eine von ihm Theophyllin genannte neue Base gefunden, welche nach seinen Untersuchungen der Formel $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ entspricht und = Dimethylxanthin, aber verschieden von Theobromin ist.

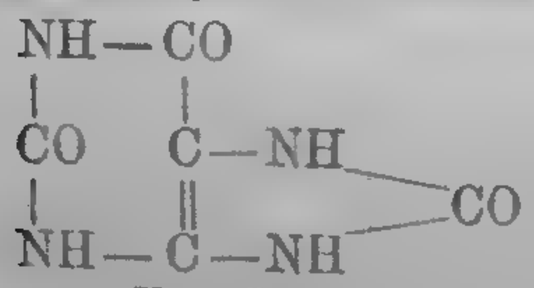
Eigenschaften. Koffeïn stellt aus Wasser krystallisirt weisse, biegsame, seidenglänzende Nadeln dar, welche in der Regel zu einer wolligen Masse verfilzt sind. Es löst sich in etwa 80 Th. Wasser von 15°, oder in 2 Th. siedendem Wasser. Diese letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Es löst sich ferner in etwa 50 Th. Weingeist oder in 9 Th. Chloroform, dagegen ist es weniger löslich in Aether und noch weniger in Schwefelkohlenstoff. Das aus Wasser krystallisirte Koffeïn entspricht der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ (Mol.-Gew. = 212). Das aus absolutem Alkohol oder Aether krystallisirte ist wasserfrei = $C_8H_{10}N_4O_2$. Das wasserhaltige Koffeïn verliert sein Krystallwasser bei 100° völlig, ein Theil desselben entweicht jedoch schon beim Aufbewahren in trockner Luft, wobei das Koffeïn einigermaassen ein verwittertes Aussehen annimmt. Beim Erhitzen auf 180° sublimirt Koffeïn als farb- und geruchloser Dampf, bei weiterem Erhitzen schmilzt es bei 230,5°.

Obgleich das Koffeïn nicht alkalisch reagirt, so ist es doch zu den Basen bez. Alkaloïden zu rechnen, da gut charakterisirte Salze desselben bekannt sind. Allerdings bildet es Salze nur mit starken Säuren, solche mit schwachen Säuren sind, wahrscheinlich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, nicht bekannt. So z. B. sind die angeblichen Citrate oder Lactate oder Arsenite des Koffeïns immer als Gemenge von Koffeïn mit den betreffenden Säuren erkannt worden. Aus seinen Salzlösungen wird Koffeïn durch Ammoniak oder durch ätzende Alkalien nicht leicht gefällt, da es in Alkalien noch leichter löslich ist als in reinem Wasser.

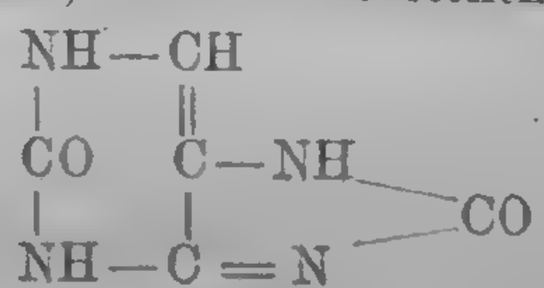
Ueber die Identitätsreaktion siehe unter Prüfung.

Nicht ohne Wichtigkeit ist der Umstand, dass die Löslichkeit des Koffeïns in Wasser durch gewisse Substanzen, z. B. Kaliumbromid, Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, Natriumcinnamylat, Antipyrin sehr erheblich gesteigert wird, s. weiter unten.

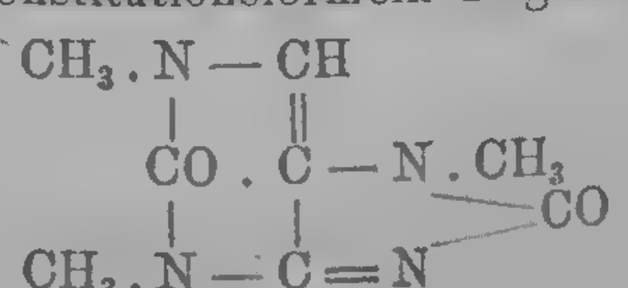
Chemie. Das Koffeïn ist ein Derivat des Xanthins, welches seinerseits in nahen Beziehungen zur Harnsäure steht, wie die nachstehenden Constitutionsformeln zeigen:



Harnsäure.



Xanthin.



Koffeïn.

Andererseits zeigen nachfolgende Formeln die Zugehörigkeit des Theobromins und des Koffeïns zum Xanthin:

$C_5H_4N_4O_2$	$C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$	$C_5H(CH_3)_3N_4O_2$
Xanthin	**Dimethyl-Xanthin = Theobromin**	**Trimethyl-Xanthin = Koffeïn.**

Diese Verwandtschaft zur Harnsäure, zum Xanthin und Theobromin kommt auch in einigen Reaktionen des Koffeïns zum Ausdrucke. So lässt sich z. B. das Koffeïn durch Einwirkung von Methyljodid auf Theobromin künstlich gewinnen.

Durch Einwirkung von Barythydrat oder alkoholischer Kalilauge auf Koffeïn entsteht unter CO_2-Abspaltung **Koffeïdin:**

$$\underset{\text{Koffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Koffeïdin.}}{C_7H_{12}N_4O} + CO_2$$

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Koffeïn entsteht entweder Amalinsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_7 + H_2O$, oder Cholestrophan, $C_3(CH_3)_2N_2O_3$. Durch Eindampfen des Koffeïns mit Chlorwasser entsteht gleichfalls Amalinsäure.

Prüfung. Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch folgende an: Dampft man 0,1 gr Koffeïn mit 10 ccm Chlorwasser in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelbröthlicher Fleck, welcher beim Aufblasen von Ammoniakdämpfen purpurroth wird. Beruht auf der Bildung von Amalinsäure; Ammoniakgas färbt Amalinsäure allmählig roth bis dunkelviolett und die entstandene Verbindung (= Murexoïn) löst sich mit purpurrother Farbe in Wasser; ähnliche Reaktionen geben auch Theobromin und Harnsäure = Isopurpur- (Murexid-) Reaktion. Xanthin giebt nach der Oxydation mit Ammoniak keine Färbung, wohl aber mit Kali- oder Natronlauge.

Auf Verunreinigungen wird wie folgt geprüft:

Die kalt gesättigte wässerige Lösung werde durch Chlorwasser oder Jodlösung (d. i. Jodjodkalium) nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt. Durch die Trübung mit Chlorwasser wollte man augenscheinlich Theobromin auffinden, welches durch Einwirkung von gasförmigem Chlor in die schwerlöslichen, farblosen Krystalle der Amalinsäure übergeht. Diese Reaktion hat indessen keinerlei praktischen Werth. Eine Trübung mit Jodlösung, welche Koffeïn nicht fällt, würde fremde Alkaloïde anzeigen, eine durch Ammoniak bewirkte Färbung dagegen färbende Verunreinigungen.

Schwefelsäure und Salpetersäure sollen mit Koffeïn keine Färbung geben. Rothfärbung mit Salpetersäure würde auf Morphin oder Brucin hinweisen. Bezüglich der Färbung mit Schwefelsäure ist folgendes zu beachten: Reines Koffeïn löst sich in Schwefelsäure allerdings ohne Färbung auf. Dunkelfärbung könnte auf Kohlehydrate, z. B. Zucker, eine Röthung auf Salicin hinweisen. Bei den gegenwärtig im Handel befindlichen Koffeïnsorten tritt in der Regel eine schwache Gelbfärbung mit Schwefelsäure ein. — Gerbsäurelösung ruft in der wässerigen Koffeïnlösung einen starken Niederschlag von Koffeïntannat hervor, welches sich aber in einem Ueberschusse von Gerbsäure wieder auflöst. Dieses letztere Verhalten zeigen auch einige andere Alkaloïde.

Aufbewahrung. Dieselbe geschieht, abweichend von den Bestimmungen früherer Pharmakopoeen, vorsichtig, da man sich überzeugte, dass Koffeïn doch keine ganz unschuldige Substanz ist. Wegen des leichten Verwitterns bewahre man das Koffeïn in gut geschlossenen Gefässen an nicht zu warmem Orte auf.

Wirkung und Anwendung. In kleinen Gaben wirkt Koffeïn erregend auf das Grosshirn. Grosse Gaben bewirken toxische Erscheinungen.

Man giebt es subcutan und innerlich bei Neuralgien, Migraine, bei Herzkranken als Ersatzmittel der Digitalis im Stadium der gestörten Compensation, wo es auch diuretisch wirkt. Als Antidot bei Vergiftungen mit Morphin und Curare, sowie curareartigen Substanzen. Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,5 g.

Coffeïnum hydrobromicum, Bromwasserstoffsaures Koffeïn,

$$C_8 H_{10} N_4 O_2 . H Br + 2 H_2 O.$$

Farblose, durchsichtige Krystalle, welche in Berührung mit Wasser oder Weingeist Zerlegung erfahren.

Coffeïnum citricum ist trotz der stets wiederholten Versicherung vom Gegentheil nur ein Gemenge von Koffeïn und Citronensäure.

Coffeïnum-natr. benzoïcum. Durch Eindampfen einer wässerigen Lösung gleicher Theile Koffeïn und Natriumbenzoat zu erhalten.

Coffeïnum-natr. salicylicum. Aus gleichen Theilen Koffeïn und Natriumsalicylat wie das vorige zu bereiten.

Coffeïnum-natr. cinnamylicum. Aus gleichen Theilen Koffeïn und zimmtsaurem Natrium wie die vorigen darzustellen.

Aethoxykoffeïn, $C_8 H_9 (OC_2 H_5) N_4 O_2$, entsteht beim Kochen von Bromkoffeïn mit alkoholischem Kali. Farblose Krystallnadeln, Schmelzp. 139°. Gegen Migraine empfohlen.

Koffeïntrijodid, richtiger jodwasserstoffsaures Dijodkoffeïn, $[C_8 H_{10} N_4 O_2 J_2 . HJ]_2 + 3 H_2 O$, metallglänzende, dunkelgraue Prismen, in Weingeist leicht löslich, wird von Granville als mildes Jodpräparat zu innerer Anwendung empfohlen.

Collodium.

Kollodium; Collod; Collodion.

400 Th. rohe Salpetersäure werden vorsichtig mit 1000 Th. roher Schwefelsäure gemischt; nachdem die Mischung bis auf 20° abgekühlt ist, werden in dieselbe 55 Th. gereinigte Baumwolle eingedrückt und das Gemisch 24 Stunden bei 15 bis 20° hingestellt. Hierauf wird es in einen Trichter gebracht und 24 Stunden lang zum Abtropfen des überschüssigen Säuregemisches stehen gelassen. Die zurückbleibende Kollodiumwolle wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die Säure vollständig entfernt ist, dann ausgedrückt und bei 25° getrocknet.

2 Th. dieser Kollodiumwolle werden mit 6 Th. Weingeist durchfeuchtet, darauf mit 42 Th. Aether versetzt und wiederholt geschüttelt; die gewonnene Lösung wird nach dem Absetzen klar abgegossen.

Eine farblose, oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale Flüssigkeit von Sirupsdicke, in dünnen Schichten nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

Geschichtliches. Meynard in Boston lehrte 1848 zuerst, die sogenannte Schiessbaumwolle in weingeisthaltigem Aether aufzulösen und für chirurgische Zwecke zu verwenden. Die Lösung wurde Kollodium genannt.

Die Darstellung des Kollodiums zerfällt in die Bereitung des Kolloxylins oder der Kollodiumwolle und in die Auflösung der letzteren in weingeisthaltigem Aether.

Das Arzneibuch hat zur Darstellung des Kollodiums eine sehr genaue Vorschrift gegeben, bei deren Einhaltung mit Sicherheit ein gutes Präparat erzielt

wird. Bevor man zu der Darstellung des Kollodiums geht, vergewissert man sich sehr sorgfältig über das spez. Gewicht der anzuwendenden rohen Säuren. Die rohe Schwefelsäure sollte nicht leichter als 1,833 sein und ist event. durch Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure auf dieses spez. Gewicht zu bringen. Die Salpetersäure soll nicht unter 1,38 schwer sein. Benutzt man leichtere Säuren, so kommt es nicht selten vor, dass die ganze Baumwolle — in Lösung geht.

Darstellung. Die Mischung der vorgeschriebenen Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure hat in der Weise zu erfolgen, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren in die Salpetersäure (nicht umgekehrt!) giesst. Als Gefäss kann man bei kleineren Mengen ein entsprechend grosses Becherglas benutzen, für grössere Mengen benutzt man Töpfe aus Steingut.

Wenn sich die Mischung bis auf 20—18° C. abgekühlt hat, so wird in dieselbe die vorgeschriebene Menge entfetteter Baumwolle (Watte) allmählich eingetragen. Es empfiehlt sich, die Watte zunächst lose aufzuzupfen, in das Gemisch hineinzubringen und wenn sie sich mit der Säuremischung vollgesogen hat, mit Hülfe eines Stabes oder Spatels oder Pistills aus Glas oder Porzellan etwas einzudrücken, sonst hat die vorgeschriebene Menge Baumwolle keinen Platz in der Säuremischung. Ein gläsernes Gefäss (z. B. ein Zuckerhafen) ist geeigneter zur Durchtränkung, weil sich dieselbe in einem solchen besser beobachten lässt. Weisse oder opake Stellen sind nicht oder nur mangelhaft mit der Säuremischung durchtränkt. Wenn die ganze Wattemenge eingetragen ist, bedeckt man das Gefäss mit einem Deckel und stellt es 24 Stunden lang bei etwa 15—18° C. zur Seite.

Das Arzneibuch schreibt nun vor, nach dieser Zeit die von der Säure durchtränkte Kollodiumwolle in einen Trichter zu bringen und während weiterer 24 Stunden die Säure soweit, als es eben angeht, abtropfen zu lassen. Der Zweck dieser höchst unangenehmen Operation ist nicht zu erkennen. Es empfiehlt sich vielmehr wie folgt zu verfahren:

Nachdem das Gemisch 24 Stunden hindurch sich selbst überlassen war, hebt man die Wattemasse, welche einen starren Kuchen bildet, mit zwei Stäben aus Glas oder Porzellan heraus und bringt sie portionenweise sofort in ein möglichst viel kaltes Wasser enthaltendes Gefäss aus Steingut oder Holz. Man rührt um, giesst das Wasser ab und lässt frisches Wasser dazu treten, rührt um und giesst wiederum ab u. s. w. Nachdem man dies zweimal gethan hat, zerzupft man die Kollodiumwolle mit den Händen, und wäscht sie mit gewöhnlichem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der sauren Reaktion des abfliessenden Wassers, schliesslich mit destillirtem Wasser aus.

Man presst hierauf das Kolloxylin stark mit den Händen, zerzupft es, breitet es in einem Siebboden auf einer Lage Fliesspapier aus und lässt es an einem lauwarmen Orte trocken werden. Obgleich das Kolloxylin erst weit über 100° verpufft, so ist es dennoch räthlich, eine weit unter dieser Temperatur liegende Trockenwärme einwirken zu lassen. Das Arzneibuch schreibt eine Trockenwärme von 25° vor.

Das Auswaschen des Kolloxylins erfordert einige Aufmerksamkeit und diese ist besonders auf etwaige härtere Knoten in der Masse des Kolloxylins zu richten. Ein nicht genügend ausgewaschenes Produkt wird beim Trocknen stellenweise gelb. Auch giebt nur ein total salz- und säurefreies Kolloxylin ein klares Kollodium.

2 Th. des ausgewaschenen und trockenen Kolloxylins giebt man in eine Flasche, welche 70—80 Th. Wasser fassen kann, durchfeuchtet es mit 6 Th. Weingeist und giesst dann 42 Th. Aether hinzu. Die Mischung wird unter gelegentlichem Umschütteln so lange zur Seite gestellt, bis die Kollodiumwolle sich fast vollständig gelöst hat. Die Lösung bildet dann eine etwas trübe, sirupdicke Flüssigkeit, in welcher meist noch einige ungelöste Baumwollfasern umherschwimmen. Man lässt nun das Kollodium bis zur vollständigen Klärung

ruhig stehen und giesst es alsdann von dem vorhandenen Bodensatze vorsichtig ab.

Um die Klärung des Kollodiums zu beschleunigen, soll man nach Kranzfeld das frisch bereitete Kollodium mit gewaschenem und geglühtem Quarzsand schütteln. Letzterer reisst die trübenden Antheile mechanisch mit sich nieder, so dass die Klärung binnen wenigen Tagen beendet ist.

Sehr günstige Resultate erhält man auch, wenn man die gewaschene und abgepresste Kollodiumwolle zunächst mit Weingeist tränkt, wiederum abpresst und ohne zu trocknen in Aether-Weingeist löst. Da dieses Verfahren eine Trockenbestimmung der Kollodiumwolle voraussetzt, so ist es mehr für den Grossbetrieb zu empfehlen.

Die Darstellung der Kollodiumwolle aus Kalisalpeter und Schwefelsäure bietet gegenüber der Vorschrift des Arzneibuches keine wesentlichen Vortheile.

Chemie. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure (in Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure spielt die letztere lediglich die Rolle eines wasserentziehenden Mittels) auf Cellulose entstehen mehrere Produkte von verschiedener Zusammensetzung und abweichenden Eigenschaften, welche man sich gewöhnt hat, als Nitro-Cellulosen zu bezeichnen. Diese Benennung ist thatsächlich irrig, die entstehenden Produkte sind nach ihren Reaktionen nicht Nitro-Cellulosen, sondern Salpetersäureäther der Cellulose.

Je nach der Stärke der angewendeten Salpetersäure, der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet und der Dauer der Einwirkung entstehen verschiedene Cellulosenitrate, welche sich u. A. durch ihre Löslichkeit bez. Nichtlöslichkeit in Aether-Weingeist unterscheiden.

Unter den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Bedingungen bildet sich Cellulosedinitrat und Cellulosetrinitrat:

$$C_6H_8O_3\begin{vmatrix} O & H & H & O & NO_2 \\ & & + & & \\ O & H & H & O & NO_2 \end{vmatrix} = 2\,H_2O + C_6H_8O_3\begin{matrix} O\,NO_2 \\ \\ O\,NO_2 \end{matrix}$$

Cellulose — Salpetersäure — Cellulosedinitrat.

$$C_6H_7O_2\begin{vmatrix} O & H & H & O & NO_2 \\ O & H & + H & O & NO_2 \\ O & H & H & O & NO_2 \end{vmatrix} = 3\,H_2O + C_6H_7O_2(O\,NO_2)_3$$

Cellulosetrinitrat.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cellulose bei höherer Temperatur vorgenommen, dauert sie länger als vorgeschrieben, oder aber hat die Salpetersäure eine stärkere Concentration, so bilden sich höher nitrirte Cellulosen, welche nicht mehr in Aetherweingeist löslich sind. Ein solches Produkt ist die Schiessbaumwolle = Pyroxylin, welche man als Cellulosepentanitrat auffasst $C_6H_5(O\,NO_2)_5$.

Dass in diesen Verbindungen thatsächlich Aether der Salpetersäure mit der Cellulose und nicht Nitroprodukte vorliegen, ergiebt sich daraus, dass sowohl durch Behandeln mit ätzenden Alkalien als auch mit Ferrochlorid die Salpetersäurereste unter Rückbildung von Cellulose wieder abgespalten werden, Reaktionen, welche eben nicht den Nitrokörpern, wohl aber den Salpetersäureäthern zukommen.

Eigenschaften. Das Kollodium bildet eine neutrale, sirupdicke, fast klare oder schwach opalisirende, farblose oder kaum blassgelbliche Flüssigkeit, die an brennenden Flammen sich leicht entzündet, an der Luft schnell verdunstet und auf die trockene Haut gestrichen einen fest haftenden, trocknen harten, firniss- oder glasähnlichen Ueberzug hinterlässt, der die betreffende Hautstelle jedoch etwas zusammenzieht.

Aufbewahrung. Kollodium wird in mit guten Korken verstopften Glasflaschen an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrt. Gefässe mit Glasstopfen eignen sich nicht zur Aufbewahrung. Auch bei Benutzung von Korkstopfen empfiehlt es sich, die im Flaschenhalse abgelagerten Häutchen recht oft zu entfernen. Die Kollodiumwolle, will man sie aufbewahren, schliesst man in

trockne Gläser ein und bewahrt sie vor Sonnenlicht, im anderen Falle zersetzt sie sich. Beim Verpacken der Kollodiumwolle vermeide man bei warmer Tagestemperatur ein heftiges Zusammenpressen oder Stossen. Ferner hüte man sich, mit trockner Kolodiumwolle in der Nähe brennender Flammen zu operiren, da durch Verstäuben leicht Entzündung bez. Explosion erfolgen kann. Nasse Kollodiumwolle ist ziemlich ungefährlich. — Durch Zersetzung erfolgt bisweilen freiwillige Explosion trocken aufbewahrter Kollodiumwolle, insbesondere der nicht ganz reinen Sorten.

Prüfung. Die Güte des Kollodiums ergiebt sich aus seiner Farblosigkeit, Klarheit und dem indifferenten Verhalten gegen blaues Lackmuspapier. Auf die trockne Haut gestrichen, muss es nach dem Abtrocknen einen glänzenden festen Ueberzug hinterlassen. Das auf einer trockenen Glasplatte erzeugte Kollodiumhäutchen muss glänzend, darf nicht trübe sein, andernfalls enthält das Kollodium Wasser und eignet sich nicht zum Gebrauche für Photographen.

Anwendung. Das Kollodium oder Kollod wird mittels eines Pinsels auf die Haut aufgetragen. Es wird gebraucht zur Schliessung von Wunden, zum Bedecken wunder Hautstellen, leichter Brandwunden, gichtischer und hämorrhoidaler Anschwellungen, erysipelatöser Entzündungen, Frostbeulen. Um diese Ueberzüge elastischer zu machen, setzt man dem Kollodium etwa $^1/_2$ Proc. Ricinusöl zu, oder man löst $^1/_4$ Proc. Paraffin (durch Schütteln) darin auf. Vergl. Collodium elasticum. Die Kollodwolle dient, als lockeres Bäuschchen in Filtrirtrichter eingeschoben, zum Koliren und Filtriren salpetersaurer ätzender Salzlösungen, z. B. des Wismuthnitrats.

Celloïdin der chem. Fabrik auf Act. vorm. Schering ist in Tafeln gebrachte Kollodiumwolle und eignet sich vortrefflich zur Kollodiumbereitung. Das Collodium duplex der Drogisten entspricht in seiner Stärke lediglich dem Arzneibuche.

Photoxylin oder Mann'sche Kollodiumwolle ist eine mit besonderer Sorgfalt dargestellte Trinitrocellulose, welche in Aetheralkohol sehr leicht und klar löslich ist.

Pyroxylin heisst die zu Sprengzwecken dargestellte Schiessbaumwolle. Dieselbe ist von wechselnder Zusammensetzung.

Collodium elasticum.

Elastisches Kollodium; Collodium elasticum; Collodium flexile; Collodion elastique; Flexible Collodion.

Eine Mischung von 1 Theile Ricinusöl, 5 Theilen Terpentin und 94 Theilen Kollodium.

Das Kollodium, die einfache Auflösung des Kolloxylins in Aetherweingeist, hat die Eigenthümlichkeit, beim Eintrocknen sich zusammenzuziehen und auch auf die damit bestrichene Hautfläche eine zusammenziehende Wirkung auszuüben, wodurch eine Spannung der letzteren verursacht wird; in Folge dieser Spannung bricht die Kollodiumhaut nach kurzer Zeit und wird rissig.

Diese zusammenziehende Kraft des Kollodiums ist in manchen Fällen, wie beim Schliessen kleiner Wunden, Frostbeulen, Erysipelas, Orchitis, Carbunkeln dem Arzte allerdings sehr erwünscht; in anderen Fällen aber, in welchen es nur darauf ankommt, die Hautfläche mit einer schützenden Decke zu versehen, z. B. bei Verbrennungen, Hautentzündungen, flechtenartigen Ausschlägen u. s. w. durchaus nicht passend. Für solche Fälle dient das Collodium elasticum, dessen Vorschrift gegen früher durch den Terpentinzusatz abgeändert ist.

Darstellung. 1 Th. Ricinusöl und 5 Th. Terpentin giebt man in eine passende Porzellanschale, erwärmt gelinde, bis die Mischung dünnflüssig geworden ist, und falls es nöthig ist, koliert man dieselbe durch Gaze in eine Flasche, welche 94 Theile Kollodium enthält, darauf schüttelt man kräftig durch, bis vollständige Lösung erfolgt ist.

Eigenschaften. Das elastische Kollodium ist eine klare oder schwach opalisirende, etwas gelblich gefärbte, sirupsdicke Flüssigkeit, welche mittels eines Pinsels in dünner Schicht auf die Haut gestrichen, ein zusammenhängendes Häutchen bilden muss, welches selbst bei mässiger Bewegung des damit bedeckten Körpertheiles nicht brechen oder zerreissen darf.

Aufbewahrung. Das elastische Kollodium wird in mit Korkstopfen gut verschlossenen und mit Pergamentpapier überbundenen Flaschen an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrt.

Collodium cantharidatum.

Spanischfliegen-Kollodium; Blasenziehendes Kollodium; Collodium cantharidale; Collodion vesicans; Collodium cantharidal ou cantharidé ou vésicant; Collodion of spanish flies; Blistering collodion.

1 Theil grob gepulverte spanische Fliegen wird mit der hinreichenden Menge Aether erschöpft; der klare Auszug wird in gelinder Wärme zur Sirupsdicke eingedampft und mit so viel Kollodium vermischt, dass das Gesammtgewicht 1 Theil beträgt.

Spanischfliegen-Kollodium sei eine olivengrüne, sirupdicke, klare Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion, in dünnen Schichten nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein grünes, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

Geschichtliches. Spanischfliegen-Kollodium wurde 1848 zuerst vom Apotheker Ilisch dargestellt und fand sehr bald allgemeine Verbreitung. Tichborne bearbeitete das Präparat eingehend und veröffentlichte mehrere Vorschriften zu dessen Darstellung.

Darstellung. Die Vorschrift des Arzneibuches weicht in zwei wesentlichen Punkten von derjenigen der Pharm. Germ. II. ab. Zunächst lässt das Arzneibuch die anzuwendenden Canthariden mit Aether erschöpfen, womit zweifellos die Benutzung der Deplacirung oder Perkolation empfohlen ist. Sodann aber wird der ätherische Auszug zur Sirupsconsistenz verdunstet und dieser sirupöse Rückstand mit fertigem Kollodium gemischt. Hierdurch wird erreicht, dass der gewonnene Cantharidenauszug nicht der Möglichkeit ausgesetzt wird, mit einem nichtlöslichen Kolloxylin zusammengebracht zu werden.

Zum Zweck der Extrahirung der spanischen Fliegen wird man nicht den für Bereitung der Fluidextrakte dienenden Perkolationsapparat benutzen, sondern sich zweckmässig einen besonderen Apparat aus Glas zusammensetzen. Ein solcher ist in nachstehender Figur 99 abgebildet.

Derselbe besteht aus einem Deplacirtrichter *D* und einem Recipienten, der Flasche *R*. Der Deplacirtrichter ist dem Recipienten vermittels eines durchbohrten Korkes, dem ein kleines, 1 mm weites Luftröhrchen *l* eingefügt ist, aufgesetzt. Er enthält das Cantharidenpulver und ist nach unten in seinem Ausflussrohre, ungefähr bei *b* durch einen lockeren Ballen Fliesspapier und darüber mit einem lockeren Bausch Baumwolle, auf welche man ein Scheibchen alter Leinwand gelegt hat, geschlossen. In seine Einfüllöffnung ist mittels eines Korkes ein Trichter zum Eingiessen des Menstruums, hier des Aethers, eingesetzt. Dem Apparat wird mittels eines Stativs Halt und Sicherheit gegeben. Man giesst nach und nach so viel Aether durch den Trichter (*T*) auf die Canthariden, dass diese gerade durchtränkt sind und stellt drei Tage bei Seite. Alsdann setzt man das Aufgiessen des Aethers in angemessenen Portionen fort, bis die Canthariden vollständig erschöpft sind, bis also das Perkolat völlig farblos abläuft. Für 100 Th. Canthariden braucht man hierzu 300—350 Th. Aether.

Der ätherische Auszug wird nun einige Tage in einer wohlverschlossenen Flasche zum Absetzen zur Seite gestellt, darauf filtrirt und das benutzte Filter mit etwas Aether nachgewaschen. Hierauf destillirt man die Hauptmenge des Aethers aus dem Wasserbade (man achte darauf, dass brennende Flammen nicht in demselben Raume sind und vergl. das unter Aether S. 211 Gesagte) event. in mehreren Portionen ab. Den noch warmen, dünnflüssigen Rückstand giesst man in ein tarirtes Gefäss von entsprechender Grösse ab und spült den Destillationskolben mit kleinen Mengen Kollodium nach, welche selbstverständlich immer in das tarirte Gefäss zugegeben werden; schliesslich fügt man soviel Kollodium zu, dass das Gewicht des Ganzen demjenigen der angewendeten Canthariden gleich ist. Durch kräftiges Umschütteln bewirkt man eine innige Mischung des fertigen Präparates und stellt dasselbe schliesslich an einen Ort mittlerer Temperatur zum Absetzen.

Der durch Destillation wiedergewonnene Aether darf lediglich zu einer weiteren Darstellung von Spanischfliegen-Kollodium benutzt werden.

Aus dem im Deplacirtrichter hinterbliebenen Rückstande kann man durch allmähliches Aufgiessen von Wasser den grösseren Theil des Aethers wiedergewinnen; man reinigt ihn durch Destillation und fügt ihn zu dem vorher erhaltenen Destillat hinzu.

Das extrahirte Cantharidenpulver, welches noch an Basen gebundenes Cantharidin enthält, lasse man zunächst, an der Luft ausgebreitet, abdunsten bez. oberflächlich trocknen und verbrenne es alsdann in einem gut ziehenden Ofen, oder man beseitige es an einem Orte, zu welchem nützliche Thiere, besonders Vögel, nicht hingelangen können.

Während der Darstellung sehe man sich vor, dass von dem Cantharidin-Aether nichts auf die Haut bez. Schleimhäute gelangt. Etwa benetzte Stellen sind sofort, event. mit Seife, gründlich zu reinigen, anderenfalls entstehen unfehlbar Blasen.

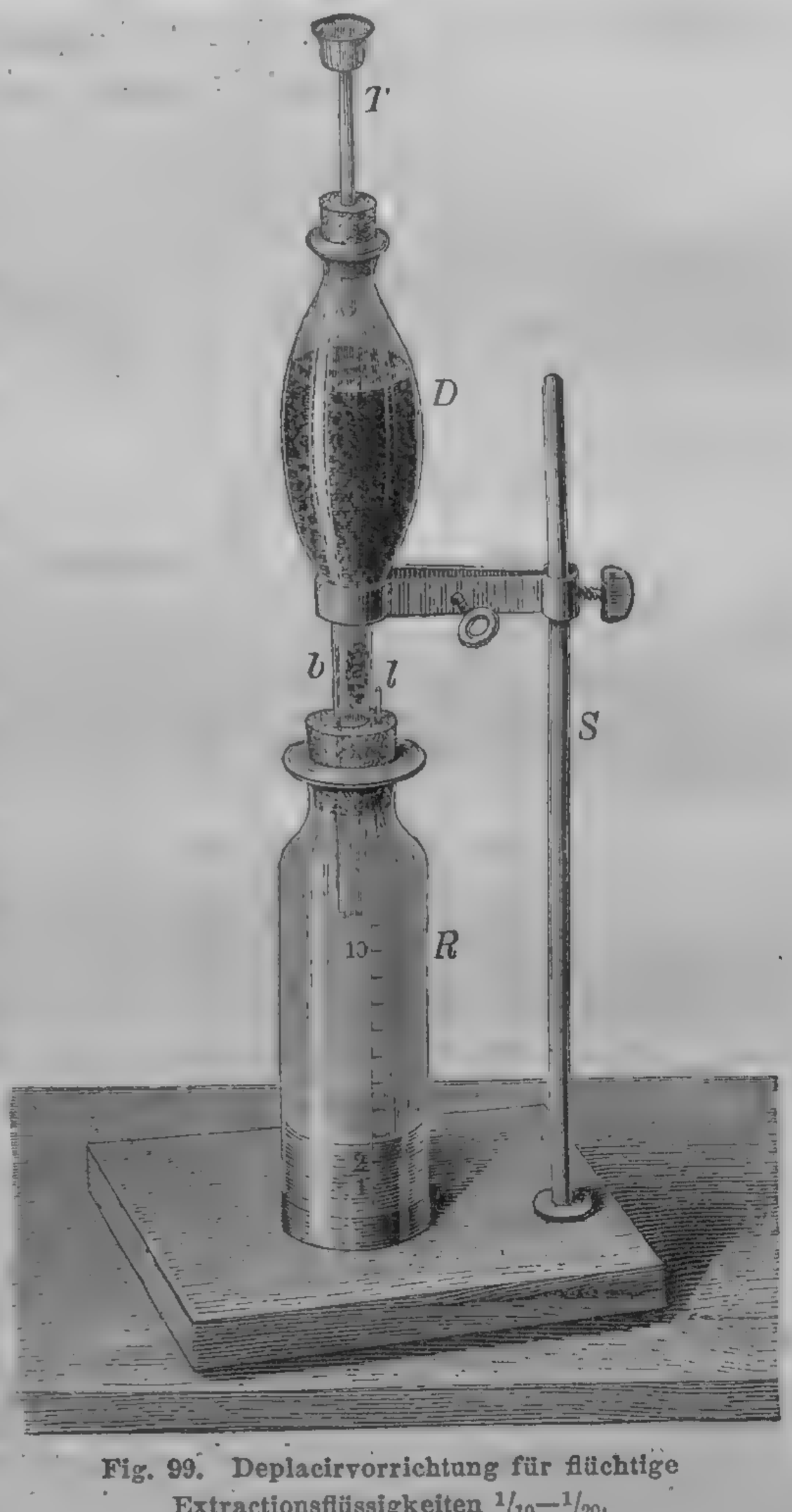


Fig. 99. Deplacirvorrichtung für flüchtige Extractionsflüssigkeiten $^1/_{10}$—$^1/_{20}$.

Collodium Cantharidini. Nach E. Dieterich erhält man ein vorzügliches blasenziehendes Kollodium nach folgender Vorschrift: 0,1 gr Cantharidin werden, mit 4 gr Ricinusöl fein angerieben, durch Schütteln in 96 gr Kollodium gelöst. Durch Zusatz von 1 gr Tinct. Cannabis ind. oder etwas Chlorophyll kann das Präparat eine dem Spanischfliegen-Kollodium ähnliche grüne Färbung erhalten. Eine solche Substituirung wäre natürlich nur im äussersten Nothfalle zu rechtfertigen.

Eigenschaften. Spanischfliegen-Kollodium sei eine olivengrüne, sirupdicke, klare Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion, welche durch das vorhandene Kantharidin bedingt wird. Die Angabe der schwach sauren Reaktion ist zutreffend, während Pharm. Germ. II. das nämliche Präparat irrthümlich als neutrale Flüssigkeit bezeichnete.

Aufbewahrung. Dieselbe erfolgt vorsichtig in Flaschen, welche mit guten Korkstopfen verschlossen und ausserdem mit Leder überbunden sind, an

einem kühlen Orte, also im Keller. Bei nur seltenem Gebrauche wird man es zweckmässig gar nicht in der Officin vorräthig halten.

Anwendung. Spanischfliegen-Kollodium wird an Stelle des Drouottischen und der übrigen Spanischfliegenpflaster namentlich an solchen Stellen als blasenziehendes Mittel angewendet, wo ein Pflaster nicht gut haftet. Die betreffende Hautstelle muss vorher völlig trocken gemacht sein. Die Blase erstreckt sich nur so weit, als der Ueberzug des Canthariden-Kollodiums reicht.

Colophonium.

Kolophonium; Geigenharz; Kolofon; Calophonium; Resina Colophonium; Pix Graeca; Colophane; Arcanson; Colophony; Brown resin.

Das von Terpentinöl befreite Harz von Coniferen, vorzüglich der *Pinus australis* und *Pinus Taeda*. Glasartig durchsichtige, oberflächlich bestäubte, grossmuschelige, in scharfkantige Stücke springende, gelbliche oder hellbräunliche Masse, im Wasserbade zu einer zähen, klaren Flüssigkeit schmelzend, welche beim stärkeren Erhitzen schwere, weisse, aromatische Dämpfe ausgiebt.

Ein Theil Kolophonium löse sich langsam in 1 Theile Weingeist und ebenso in 1 Theile Essigsäure, gebe auch mit Natronlauge eine klare Lösung.

Geschichtliches. Kolofon oder Kolophon gebrauchten schon die alten Egypter und Tyrier. Seinen Namen soll es der Stadt *Κολοφών* an der Küste Lydiens, von wo es in den Handel gebracht sein soll, verdanken; in deutschen Apotheken ist es seit dem 15. Jahrhundert bekannt.

Gewinnung. Kolophonium wird aus Terpentin oder Fichtenharz gewonnen, indem dieselben durch Erhitzen bez. Destillation von Terpentinöl und Wasser befreit werden, worauf der hinterbliebene Rückstand so lange heiss bez. flüssig erhalten wird, bis er vollkommen klar geworden ist und nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Je nach der Abstammung des zur Darstellung benutzten Rohmaterials, der Stärke und Dauer der Erhitzung, sowie der bei der Gewinnung aufgewendeten Sorgfalt, erhält man sehr hell bis dunkel gefärbte Sorten.

Ein fast farbloses Kolophonium kann erhalten werden durch Destillation der helleren Sorten mit überhitztem Wasserdampf (Hunth und Pochnin).

Handelswaare. Das meiste Kolophonium wird aus Nordamerika in den Handel gebracht. Ferner liefert das südliche Frankreich bedeutende Mengen. Im Handel unterscheidet man ein helles oder weisses (Französisches, Amerikanisches), ein gelbbraunes bis braunes (Deutsches) und schwarzes Kolofon. Das weisse ist von gelblicher oder gelber Farbe, die andere Sorte ist mehr oder weniger braun. Für die pharmazeutische Praxis giebt man der helleren Sorte den Vorzug. In den Preislisten werden folgende Sorten aufgeführt: 1. weisses, von blassgelblicher Farbe, *Colophonium album*. Es gilt als die beste Sorte und hat daher einen hohen Einkaufspreis. Dieser Sorte steht nahe 2. das gelbe oder bernsteingelbe Kolofon, *C. citrinum*; dann folgt im Werthe 3. das rothe Kolofon, *C. rubrum*, welches nicht als pharmazeutische Waare zu betrachten ist. indem man seine Farbe künstlich herstellt. 4. Braunes Kolofon, *C. fuscum*, gilt als die geringere Waare. Für den pharmazeutischen Gebrauch dürfen nach dem klaren Wortlaute des Arzneibuches nur die Sorten 1 und 2 verwendet werden. Unbrauchbar ist 5. das schwarzbraune Kolofon.

Eigenschaften. Das Kolophonium ist ein leicht zerreibliches, hellgelbliches oder hellbräunliches, glasartig durchsichtiges, in der Kälte fast geruchloses

Harz, von terpentinartigem Geschmacke. Es ist schwerer als Wasser, das spez. Gew. der helleren Sorten schwankt zwischen 1,068 bis 1,085, dasjenige der dunkleren Sorten kann bis auf 1,10 steigen. Bei den letzteren ist es oft durch mechanische Beimengungen (Sand, Erde) erhöht und geht nach dem Umschmelzen erheblich zurück. Es schmilzt bei 100 bis 130° C. ebenfalls je nach der Farbe, so dass das dunklere schwerer schmelzbar ist. Bei 150° C. beginnt es sich zu zersetzen und Kohlenwasserstoffe auszugeben, welche im Grossen unter dem Namen „Harzessenz“ oder „Harzöl“ gewonnen werden. Es löst sich in Weingeist, Aether, Chloroform, Essigsäure, flüchtigen und fetten Oelen, nur zum Theil in Steinöl, Benzin etc. und lässt sich mit festen fettartigen Stoffen zusammenschmelzen. In siedendem verd. Weingeist (68 vol.-proc.) ist es fast klar löslich. Beim Erkalten trübt sich die Lösung milchig unter Abscheidung des Harzes in Tröpfchenform. Mit Aetzalkalien giebt es Harzseifen. In Aetzalkalilösungen ist es daher unter Bildung dieser Seifen löslich.

An der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme, in Pulverform in eine Flamme geblasen, verbrennt es mit grosser Geschwindigkeit (Kolophoniumblitze).

Gepulvertes Kolophonium hat die Eigenschaft, begierig Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Wahrscheinlich in Folge dieses Verhaltens sind in den letzten Jahren zweimal Selbsterhitzungen von Kolophoniumpulver beobachtet worden (vergl. Pharm. Ztg. 1888, 420, 437).

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Kolophonium vorwiegend aus Abietinsäureanhydrid $C_{44}H_{62}O_4$. Beim Behandeln mit wässerigem Alkohol oder beim Auflösen in wasserhaltigem Alkohol geht das Anhydrid in das krystallisirte Abietinsäurehydrat $C_{44}H_{64}O_5$ über. Wird die weingeistige Lösung der Abietinsäure mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt, so soll sich Silvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ abscheiden, während Silvinolsäure $C_{24}H_{36}O_4$ in Lösung bleiben soll (Maly).

Ausser dem Abietinsäureanhydrid sind, wie schon aus der nicht völligen Löslichkeit in Petroleumäther hervorgeht, jedenfalls auch noch andere harzartige Stoffe vorhanden, doch ist über dieselben ungemein wenig Sicheres bekannt.

Die Verseifungszahl[1]) nach Köttstorfer ist für helles Kolophonium = 163, dunkles K. = 151, amerikanisches K. = 173, englisches K. = 169.

Für reines Abietinsäureanhydrid ist die Verseifungszahl = 171.

Prüfung. Dieselbe kann sich auf das äussere Aussehen des Kolophoniums beschränken. Ist es klar, hellgefärbt, leicht zerreiblich, so ist es auch gut und rein. Event. bestimme man die Verseifungszahl und mache eine Aschenbestimmung.

Anwendung. Innerlich angewendet soll Kolophonium eine gute Wirkung bei katarrhalischen Affektionen der Luftwege äussern. Als mittelfeines Pulver wird das Kolophonium theils in der Veterinärpraxis (Druse, Kropf), theils zum Aufstreuen auf blutende Wunden gebraucht. Das Pulver adhärirt ungemein an glatten, festen Körpern, weshalb das Harz zum Bestreichen der Violinbogen, glatter Maschinentheile, an denen man eine starke Reibung bezweckt etc., gebraucht wird. Kolophonium dient als Material zu wasserdichten Kitten, zu Firnissen und Lacken. Beim Verzinnen der Kupfergefässe und beim Löthen dient es als desoxydirende Substanz. Es ist ein Bestandtheil vieler Pflaster und Salben.

---

[1]) Dieselbe giebt an, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der in 1 gr Substanz vorhandenen Gesammtsäuren (freien oder gebundenen Säuren) erforderlich ist. S. unter Adeps S. 203.

Cortex Aurantii Fructus.

Pomeranzenschale; Cortex Pomorum Aurantii; Pericarpium Aurantii; Ecorce d'oranges amères; Zeste d'orange; Orange peel; Bitter-orange peel.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von *Citrus vulgaris* in Längsvierteln von den rothgelben, bitteren Früchten abgezogen. Nach dem Trocknen zeigen sie eine höckerige, bräunliche Oberfläche, unter welcher zahlreiche Oelräume in das weisse innere Gewebe hineinragen. Pomeranzenschalen sind aromatisch, ihr Geschmack ist zugleich stark bitter.

Man befreie sie vom grössten Theile ihres weissen Gewebes und verwende nur die verbleibende Aussenschale.

Geschichtliches. Die Urheimath des Pomeranzenbaums (den man mit den andern kultivirten Aurantiaceen unter dem Namen Agrumi zusammenfasst) scheint der Nordosten Indiens (Kharia, Sikkim, Gurwal), Cochinchina und vielleicht die südlichen Provinzen Chinas zu sein. Der Sanskritname des Baumes ist „Nagarunga, Naringi", derselbe liegt allen europäischen Bezeichnungen desselben zu Grunde, sowohl dem griechischen *Νεράντιον*, als auch dem Arancium, Aurantium des mittelalterigen Lateins. — Er wurde sehr früh in die Länder am persischen Golf eingeführt, von wo ihn besonders die Araber im westlichen Asien, Nordafrika, Sicilien und Spanien verbreiteten. In andere Mittelmeerländer gelangte er dann zur Zeit der Kreuzzüge. Den alten Griechen und Römern war er unbekannt.

Die süsse Pomeranze (Apfelsine) wurde im Abendlande erst durch die Portugiesen nach Umschiffung des Caps der guten Hoffnung bekannt (1498). Die arabischen Aerzte verordneten im 10. Jahrh. den bitteren Saft der Pomeranze.

Fig. 100. Citrus vulgaris Risso.
1. Blühendes Zweigende. 2. Blüthe längsdurchschnitten. 3. Ovulum längsdurchschnitten. 4. Same. 5. Derselbe längsdurchschnitten. 6. Diagramm der Blüthe (nach Karsten).

Beschreibung. Die Frucht des Pomeranzenbaumes, Citrus vulgaris Risso (Citrus Aurantium *α.* amara L.) besteht aus einer fleischigen, kugeligen Beere (in Frankreich Bigarade oder Orange amère, in Italien Melangelo, in Deutschland Pomeranze), mit meist 8 dünnwandigen, trennbaren Fächern, deren Gewebe mit sehr bitterem Safte erfüllt ist und je 2—5 Samen enthält. Die gelbrothe, lederige Fruchtschale wird der Länge nach, gewöhnlich mit Beseitigung des Nabels und der Spitze, in 4 spitz elliptische Stücke geschnitten, die beim Trocknen ziemlich die Form der Kugeloberfläche bewahren und an dem bis 5 mm dicken Rande nur wenig nach aussen aufgebogen sind. Die einzelnen, spitz elliptischen Stücke sind 5—6 cm lang, 3—4 cm breit, 4—5 mm dick, aussen meist von blass rothbrauner Farbe, innen fast weiss. Der Geschmack ist aromatisch bitter (jedenfalls nicht stark bitter, wie das Arzneibuch vorschreibt). Die Oberfläche ist sehr deutlich grubig punktirt. Das innere weisse

Gewebe ist schwammig. Schon mit blossem Auge erkennt man auf dem Querschnitt 2 Schichten. Die äussere zeigt in verhältnissmässig dickwandiges Parenchym eingebettet bis 1 mm und darüber grosse, ovale, radial gestreckte lysigene Oelbehälter. Das Oel ist selten noch in ihnen vorhanden, sondern meist verharzt und hat die Membranen der umgebenden Zellen infiltrirt, die in Folge dessen gelb bis gelbbraun gefärbt erscheinen. Diese Oelbehälter sind in einfacher oder doppelter Schicht vorhanden und meist entspricht den Erhabenheiten der Aussenseite der Schale je ein Oelbehälter. Das innere, weisse Gewebe, die Albedo, ist schwammig und besteht aus dünnwandigen, sternförmigen, vielgestaltigen Parenchymzellen, die weite lufterfüllte Intercellularräume zwischen sich lassen. Man erkennt grosse, monokline Krystalle von oxalsaurem Kalk und Klumpen von Hesperidin. (Vgl. auch Fructus Aurantii immaturi.) Wegen des Gehalts an Hesperidin nehmen die inneren Partieen der Schale mit Alkalien eine gelbe Farbe an. Die Wände der Zellen dieser Partie werden durch Jod-Jodkalium vorübergehend gebläut (Flückiger). Die Schalen machen durchschnittlich 23% der Frucht aus, sie verlieren beim Trocknen etwa 72% Wasser.

Handelssorten. Die in Deutschland zum pharmazeutischen Gebrauch allein verwendete Sorte ist die Malagasorte, welche auch der oben gegebenen Beschreibung entspricht.

Eine zweite Sorte, die Curaçaoschale, ist die Fruchtschale einer besonders in Westindien vorkommenden Varietät, die in viel dünneren Stücken von brauner oder dunkel schmutzig-grüner Farbe vorkommt. Man substituirt ihr häufig die Schale unreifer Pomeranzen oder die einer grünschaligen Varietät, die bei Malaga und Nîmes gesammelt wird. Diese Schale ist nach der Ph. Belg. u. Gall. erlaubt..

Italienische Schalen, die in langen, bandförmigen Streifen in den Handel kommen, sind bereits von der Albedo befreit. Sie sollen sehr aromatisch sein.

Bestandtheile. Die obere gelbe Schicht, die Flavedo der Pomeranzenschalen, enthält 3,90 Proc. Asche. Die Untersuchung der ganzen Schalen ergab nach Tanret folgende Bestandtheile: Hesperinsäure $C_{44}H_{28}O_{14}$, krystallisirbar, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas reichlicher löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, giebt mit kohlensauren Alkalien, auch mit Kalkhydrat nicht krystallisirende Salze, die durch Kohlensäure zersetzt werden und verbindet sich mit Ammoniak nicht. Aurantiamarinsäure $C_{20}H_{12}O_8$, ein sehr bitter schmeckender, wenn gleich in Wasser fast unlöslicher, dagegen in Aether ziemlich, in Alkohol und Chloroform leicht löslicher Körper vom Charakter einer Harzsäure. Ferner eine andere, gleichfalls nicht krystallisirende, bitter aber auch scharf schmeckende Säure. Isohesperidin $C_{44}H_{26}O_{24}.5H_2O$, ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Glykosid, von leicht bitterem Geschmack, welches entwässert zwar die Zusammensetzung mit dem Hesperidin theilt, von diesem aber sonst differirt. Aurantiamarin, ein amorphes, sehr bitteres, leicht in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether und Chloroform unlösliches Glykosid, das in seiner Zusammensetzung dem Hesperidin sehr nahe steht und dessen Löslichkeit, sowie die der oben genannten harzartigen Säuren in kaltem Wasser vermittelt. Hesperidin $C_{24}H_{26}O_{24}$ (vgl. Fruct. Aurant. immatur.). Eykmann fand in Aurantiaceen einen blau fluorescirenden Stoff sehr verbreitet. Endlich enthält die Pomeranzenschale etwa 1,25 Proc. flüchtiges Oel und Gerbstoff.

Präparation. Das Arzneibuch schreibt vor, vor Verwendung der Pomeranzenschalen den inneren weissen Theil, die Albedo derselben, zu entfernen und nur den äusseren gelben Theil, die Flavedo, zu verwenden. Hierzu werden die Schalen nicht länger als 15 Minuten in kaltem Wasser eingeweicht und, nachdem letzeres abgegossen ist, an einen kühlen Ort oder in den Keller gestellt. Nach einem Tage ist die schwammige, weisse Rindenschicht weich genug, um sie mit einem dünnen Messer abzuschneiden. Sie wird soweit abgeschnitten, dass die dunkelen Oelbehälter zum Vorschein kommen, ohne von denselben aber zu viele zu verletzen. Noch feucht schneidet man die so erhaltene Schicht, trocknet bei 25—30° und schlägt durch das Sieb No. 1. Wo die so expulpir-

ten Pomeranzenschalen im Handverkauf verlangt oder in Theegemischen verordnet werden, ist es sehr angemessen, sie mit der Scheere in möglichst gleiche Rhomben zu schneiden und wie angegeben zu trocknen. — Nach einem andern Verfahren, welches aber weniger zu empfehlen ist, soll man die rohen Schalen bei gelinder Wärme hart trocknen, so dass sie spröde werden und dann im Mörser gröblich zerstossen, wobei eine öftere reibende Bewegung des Pistills empfohlen wird. Dadurch soll die Albedo in Pulver verwandelt werden und sich von der Flavedo trennen. Jedenfalls giebt die erstere Methode ein besseres und schöneres Resultat. — Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc.

Als **Verwechslung** und **Verfälschung** kommen die weit helleren Schalen der Apfelsine (Citrus Aurantium Risso) vor.

Verwendung. Man verwendet die Pomeranzenschale medicinisch als Stomachicum und Nervinum fast nur in Form ihrer Präparate: Extrakt, Sirup, Tinktur, Elixir.

Die *Confectio Aurantiorum*, eingemachte Pomeranzenschale, wird aus den frischen Schalen der mit einem sehr starken Fruchtgehäuse versehenen Frucht von Citrus vulgaris var. spatafora durch Einkochen derselben mit Zucker dargestellt.

Cortex Cascarillae.

Cascarillrinde; Cortex Crotonis; Cortex Eluteriae s. Eleutheriae; Cort. peruvianus spurius s. griseus; Ecorce de chacrille; Sweet wood bark; Quina nova; Kina aromatica; China spuria; Kina foemella; Graue Fieberrinde.

Von *Croton Eluteria.* Harte Röhren, welche gewöhnlich weniger als 1 dm Länge und 1 cm Durchmesser erreichen, oder rinnenförmige, 1—2 mm dicke Stücke; die Rinde ist theilweise von hellgrauem Korke bedeckt, an den entblössten, graugelblichen oder braunen Stellen längsstreifig und querrissig; die bräunliche Innenfläche ist gleichmässig feinkörnig, der kurze, unebene, ölglänzende Bruch in der inneren Hälfte sehr feinstrahlig. Der Geruch der Cascarillrinde ist deutlich aromatisch, der Geschmack stark aromatisch und bitter.

Holzstücke sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

Die Copalchirinde von *Croton niveus* bildet viel stärkere, mitunter bis über 5 dm lange, 2 cm im Durchmesser und oft über 4 mm Dicke erreichende, auf dem Bruche grobstrahlige Röhren oder auch Rinnen von etwas schärferem Geschmacke, als die Cascarillrinde. Die Copalchirinde darf nicht gebraucht werden.

Geschichtliches. Die Cascarillrinde wurde bald nach der 1640 erfolgten Einfuhr der Chinarinde als Fiebermittel unter dem Namen Cortex Eleuterii von Eleuthera, einer der Bahamas, und als China nova in den Handel gebracht.

Stisser (1693) wies den Unterschied zwischen dieser und der echten Chinarinde nach.

Später gelangte jedoch auch Rinde aus anderen Theilen Amerikas in den Handel; so kam in der Mitte dieses Jahrhunderts die meiste Rinde aus Paraguay nach Europa. Der Name Cascarilla ist das Diminutiv des spanischen „Cascara“, Rinde.

Abstammung. Die die Cascarillrinde liefernde Pflanze Croton Eluteria Bennett ist ein zu den Euphorbiaceen (Monoecia Monandria) gehöriger

Strauch, insbesondere auf den Bahamainseln und Cuba einheimisch, jedoch auch in Paraguay, Peru und dem Süden Nord-Amerikas vorkommend.

Derselbe (Fig. 101) wird bis 6 m hoch und besitzt unscheinbare, aber wohlriechende Blüthen, von denen sein Name *Sweet wood* (wohlriechendes Holz) sich herleitet.

Handelssorten. Im Handel unterscheidet man neben der Cascarillrinde von Croton Eluteria eine als Cascarilla nova bezeichnete Sorte, die noch kleinere Stücke wie jene bildet, aber im Geruch und Geschmack mit dieser übereinstimmt. Sie stammt entweder von nahe verwandten Arten, oder von jüngeren Sträuchern der Croton Eluteria.

Mit dem älteren Namen Cascarillo de Trinidad oder von Cuba, bezeichnete man früher die Copalchirinde.

Fig. 101. Croton Eluteria Bennett. (nach Köhler.)

Die Cascarillrinde kommt mit Holzstücken der Stammpflanze gemischt aus dem Hafen Nassau der Insel Providence in den Handel. Nur die von den Holzstücken befreite und durch Absieben von den kleinen Bruchstücken der Rinde gereinigte Droge ist officinell.

Beschreibung. Da die Rinde des Handels von den Zweigen gesammelt wird, so bildet sie nur Stücke von der Dicke eines Federkieles bis zu der doppelten eines Bleistiftes, von der im Arzneibuch angegebenen Länge.

Die Stücke sind entweder röhrenförmig eingerollt, oder bilden Rinnen. Aussen bekleidet die Rinde ein hellgrauer oder gelblich weisser Kork, der jedoch an vielen Stücken mehr oder weniger abgeblättert ist, oder ganz fehlt. In letzterem Falle erscheint sie graugelb oder hellbraun und längsfurchig. Aeltere Stücke sind dunkelbraun, ganz junge oft etwas grünlich. Ist der Kork stark entwickelt, so ist er durch Querrisse, die sich mit den Längsrissen desselben schneiden, in viereckige Felder getheilt, und diese Risse zeichnen sich auf der Rinde selbst deutlich ab.

Häufig ist der helle Kork mit schwarzen oder weissen Punkten von Flechten (Graphis, Verrucaria und Sphaeria-Arten) besetzt. Die Unterseite der Rinde ist hellbräunlich und eben, eine besondere Struktur ist an ihr mit dem blossen Auge nicht wahrzunehmen. Das Arzneibuch bezeichnet sie als feinkörnig.

Die Rinde ist hart und spröde und bricht nicht faserig, aber uneben. Der mit scharfem Messer gemachte Querschnitt ist hornartig glatt, nach dem Arzneibuch ölglänzend.

Der Geruch ist aromatisch, besonders beim Erwärmen, der Geschmack aromatisch bitter.

Der Querschnitt der Rinde zeigt bei schwacher Vergrösserung (Fig. 102) drei deutliche Schichten, Kork, Aussenrinde und Innenrinde. Letztere, der Bast, besteht aus mehr oder weniger strahlig angeordneten Zellreihen, deren Zellen zum Theil mit Harz gefüllt sind.

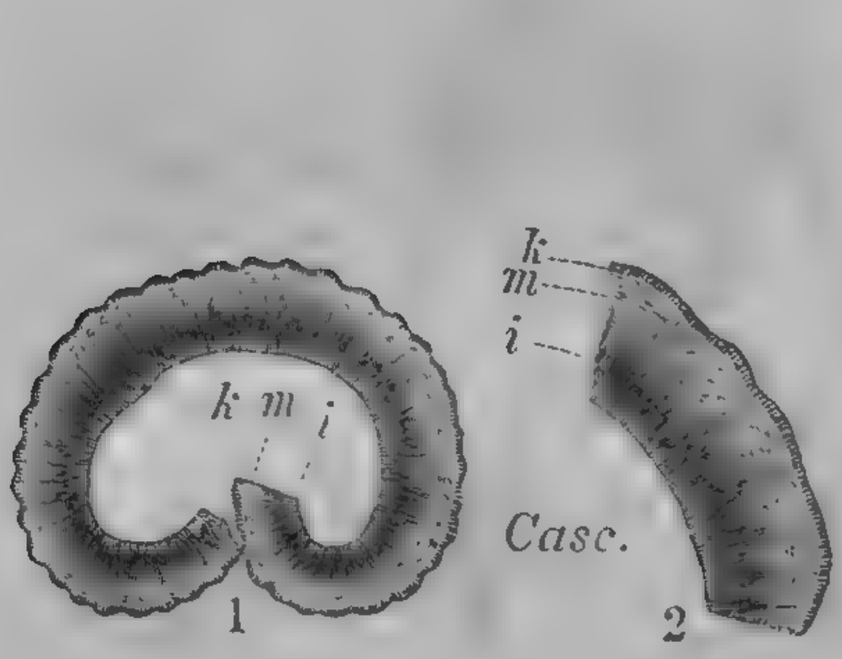


Fig. 102. 1. Querschnitt von Cort. Cascarillae. k Korkschicht, m Mittelschicht, i Bast, 4—5 mal vergrössert. 2. Ein Theil des Querschnittes, 8 mal vergrössert.

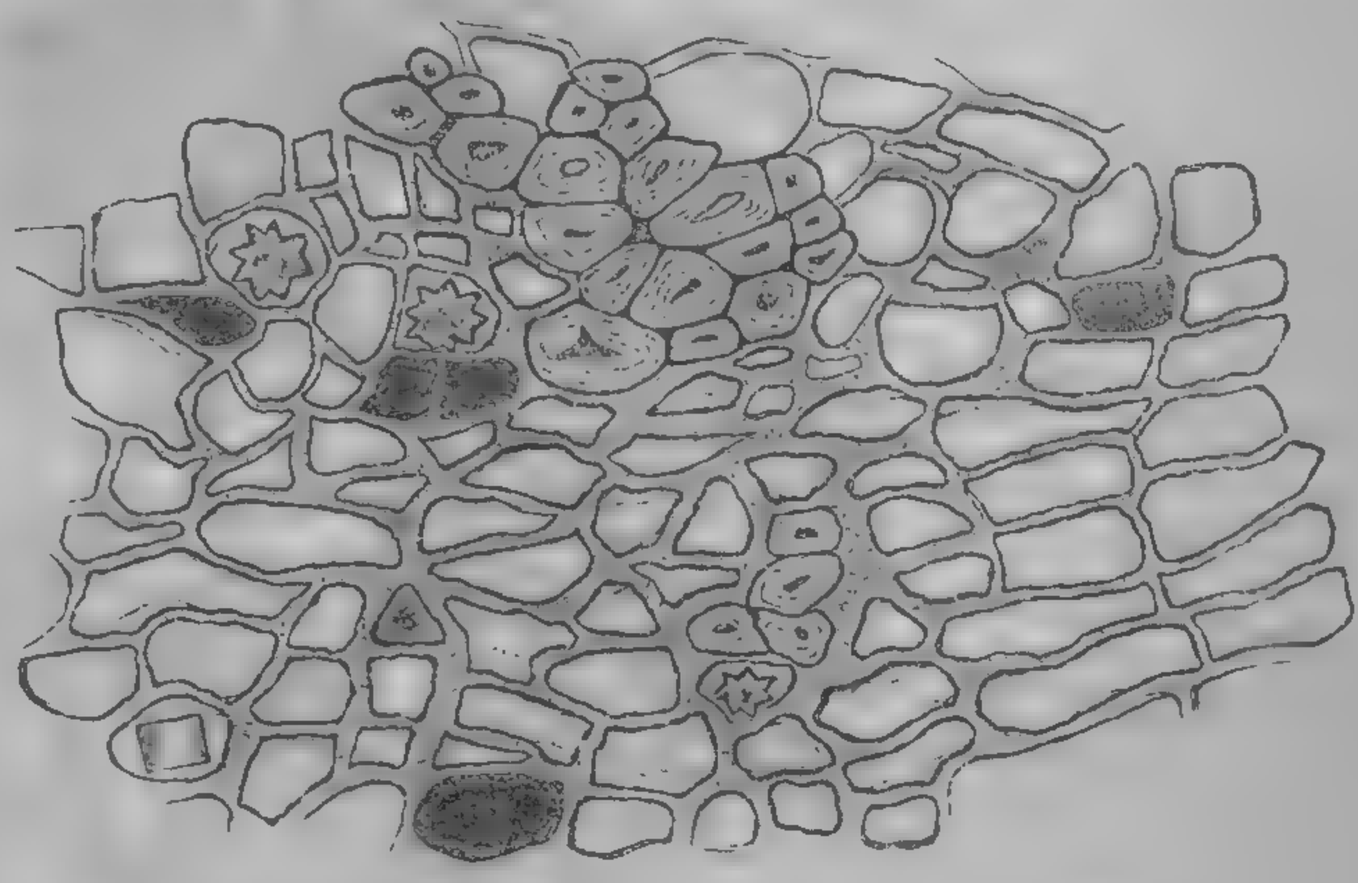


Fig. 103. Querschnitt durch Cort. Cascarillae. Spitze eines Baststrahles mit Gruppe von Bastfasern. Rechts Zellen eines Rindenstrahles.

Zwischen diesen Baststrahlen verlaufen kürzere und längere, ein- bis dreireihige Rindenstrahlen, welche aus sehr kleinen, wenig radial gestreckten Zellen bestehen und daher wenig hervortreten.

Einzelne von ihnen verbreiten sich beim Uebergang in die Aussenrinde bedeutend und keilförmig, so dass diese keilförmige Verbreiterung auch eine im umgekehrten Sinne keilförmige Ausbildung der Gruppen von Baststrahlen bedingt. Es entsteht so das Bild von abwechselnd in einander geschobenen Keilen von Bast und parenchymatischem Grundgewebe.

Da die harzhaltigen Zellen des Bastes oft in Reihen angeordnet sind, so treten sie bei schwacher Vergrösserung als dunkle strahlige Linien auf.

Der harzige Inhalt findet sich ausserdem in vielen Zellen der Aussenrinde, oft ganze Zellreihen anfüllend, so dass tangential verlaufende dunkle Bänder entstehen, ebenso in den verbreiterten Markstrahlen.

Diese Bänder streifen die Keile des Bastes und bilden mit jenen das eigenthümliche verworrene Bild, welches die Rinde bei schwacher Vergrösserung und in nicht sehr dünnen Schnitten zeigt.

In der ganzen Rinde ist Amylum und Calciumoxalat (in Drusen und Einzelkrystallen) stark vertreten, daneben ätherisches Oel, das heller gefärbt ist als das Harz.

Durch den Bast sind vereinzelte Bastfasern vertheilt, die in der Spitze der Baststrahlen, also nach aussen, oft zu kleinen Gruppen zusammentreten (Fig. 103). Sie sind sehr deutlich geschichtet, und diese Schichtung ist auch auf der Längsansicht isolirter Bastfasern wahrzunehmen, sodass diese Bastfasern als das charakteristischste Element der Rinde gelten können.

Der Kork ist stark und zur Borke entwickelt.

Chemie. Die Cascarillrinde enthält einen stickstofffreien Bitterstoff, Cascarillin, der in Nadeln oder Tafeln krystallisirt, in Aether und heissem Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist.

Nach E. und C. Mylius kommt ihm die Formel $C_{12}H_{18}O_4$ zu. Daneben findet sich 15 Proc. Harz, 1 Proc. ätherisches Oel von kampherartigem Geruch, Stärke und Spuren Gallussäure.

Das Oel besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ und einem sauerstoffhaltigen Antheil. Spez. Gew. 0,862.

Verwechselungen. Das Arzneibuch führt als Verfälschung nur die Copalchirinde an. Ausser derselben kommen aber auch die Rinden anderer Crotonarten vor, so diejenige von Croton lucidum L.

Die Copalchirinde von Croton Pseudochina Schlechtendahl, einheimisch in Central-Amerika, Mexico und dem Norden von Südamerika, ist im ganzen Zustande mit Cascarilla nicht zu verwechseln. Sie bildet ebenfalls Röhren oder rinnenförmige Stücke, die aber wesentlich länger, bis über fusslang und bedeutend dicker, über fingerdick sind. Der Durchmesser der Rinde selbst ist über doppelt so stark als der der Cascarilla. Der Kork ist im Allgemeinen gelblicher und die Rinde durch mehr oder weniger deutlich und häufig auftretende linienartige Vertiefungen dicht quer gestreift. Letzteres Merkmal ist zur Unterscheidung sehr brauchbar. Das Infusum der Copalchirinde wird wegen seines Gerbstoffgehaltes mit Eisensalzen geschwärzt. Das der Cascarillrinde, welches Gallussäure enthält, bleibt dabei unverändert.

In anatomischer Beziehung unterscheidet sie sich nicht wesentlich von der Cascarillrinde. Nur sind in der Aussenrinde Steinzellengruppen häufig und oft in Form tangential gestreckter Gruppen vorhanden.

Geschmack und Geruch ist der Cascarillrinde ähnlich.

Die Copalchirinde ist neuerdings auch als Verfälschung der Angostura- u. Quebrachorinde vorgekommen.

Die Rinde von Croton lucidum ist leicht durch die blassrothbraune Farbe des Korkes und durch die längsfurchige rothbraune Unterseite zu erkennen. Ihr Geschmack ist nicht bitter, aber etwas zusammenziehend.

Die Abkochung giebt mit Eisensalzen schwarze Färbung. — Zur mikroskopischen Untersuchung der Rinden genügt Einweichen in Wasser und Behandeln der Schnitte durch Chloralhydratlösung.

Aufbewahrung. Wie alle Drogen, die ätherisches Oel enthalten, muss die Rinde in Blechkästen aufbewahrt werden.

Anwendung. Die Cascarillrinde, von den Aerzten gegenwärtig wenig angewendet, ist als Stimulans und Tonicum bei Magen- und Darmkatarrhen, Durchfall, habituellen Blutungen, atrophischen und anämischen Zuständen ein gutes Mittel.

Sie bildet einen Bestandtheil vieler Räucherpulver und dient zur Parfümirung des Tabaks, wie schon vor 200 Jahren.

Cortex Chinae.

Chinarinde; Écorce de Quinquina; Cinchona bark; Peruvian bark.

Die Rinde kultivirter Cinchonen, vorzugsweise der *Cinchona succirubra*, welche in Röhren von ungefähr 2 bis 5 mm Dicke, sowie auch in Halbröhren von entsprechender Stärke vorkommt. Der graubräunliche Kork zeigt grobe Längsrunzeln und kurze Querrisse, die Innenfläche ist braunroth, faserig; die Rinde bricht mürbe. Mit Hülfe des Mikroskops er-

kennt man im Gewebe die bezeichnenden, spindelförmigen Bastfasern. Glüht man 0,1 g der Rinde im Probirrohre, so bildet sich schön rother Theer.

In nachstehender Weise geprüft, müssen 100 Theile Chinarinde mindestens 5 Theile Alkaloïde ergeben.

Man schüttele 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Aether und giesse nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm Normal-Salzsäure und 27 ccm Wasser entferne man den Aether und Weingeist durch Destillation und füge nöthigenfalls noch so viel Normal-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf werde dieselbe filtrirt und in der Kälte mit 3,5 ccm oder soviel Normal-Kalilauge unter Umrühren vermischt, bis Phenolphthaleïnlösung geröthet wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfliessenden Tropfen Phenolphthaleïnlösung nicht mehr röthen. Nach dem Abtropfen presse man die Alkaloïde gelinde zwischen Filtrirpapier, trockne sie zunächst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade vollkommen aus. Kocht man 1 Theil dieser Alkaloïde mit 300 Theilen Wasser, so scheiden sich aus dem erkalteten Filtrate Flocken von Chinin aus. Werden 5 ccm der von dem letzteren abgegossenen Lösung abgekühlt und mit 1 ccm Chlorwasser verdünnt, so muss sich eine schön grüne Färbung entwickeln, sobald man Ammoniakflüssigkeit zutröpfelt.

Geschichtliches. Es ist unsicher, ob den Eingeborenen Südamerikas die Heilkräfte der Chinarinde schon vor Ankunft der Spanier bekannt waren. Einerseits wird behauptet, dass die Eingeborenen den Spaniern sie absichtlich lange verheimlicht hätten, und dass erst im 17. Jahrhundert ein Jesuit von einem eingeborenen Kaziken mit Chinarinde vom Fieber geheilt sei, durch welchen ersteren dann die Kenntniss der werthvollen Droge verbreitet wurde; andererseits verwenden die Eingeborenen, welche an überlieferten Gebräuchen mit grosser Zähigkeit festhalten, die Chinarinde noch heutigen Tages nicht, ja haben eine starke Abneigung dagegen, da sie sie für giftig halten. Die erste einigermaassen verbürgte Nachricht von der Verwendung der Chinarinde stammt von 1630, in welchem Jahre der spanische Corregidor von Loxa, Don Juan Lopez de Canizares, mit Chinarinde vom Wechselfieber geheilt wurde. 1638 sandte derselbe Corregidor von der Droge an Ana, die Gemahlin des Vicekönigs von Peru, Don Luis Geronimo Fernandez de Cabrera y Bobadilla, Grafen von Chinchon, die ebenfalls geheilt wurde. In Erinnerung an diese Heilung nannte man die gepulverte Rinde Polvo de la Condesa (Gräfin-Pulver).

(Der Gräfin Chinchon zu Ehren nannte Linné die Pflanze, die er von Mutis erhalten hatte, „Cinchona“.)

Die Kenntniss der Droge verbreitete sich nun rasch: 1639 scheint sie bereits in Alcala de Henares bei Madrid benutzt zu sein. 1640 verkaufte Juan de Vega, Leibarzt der Gräfin Chinchon, in Sevilla das Pfund zu 100 Realen (ungefähr 400 Mark). Ganz besonders liessen sich die Jesuiten die Verbreitung angelegen sein, in Folge dessen das Chinarindenpulver die Namen Polvo de los Jesuitos und Pulvis patrum erhielt.

1655 ist sie in England bekannt, 1664 in Frankreich. 1669 findet sich „China Chinae“ in den Apothekentaxen von Leipzig und Frankfurt (1 Quintlein kostete 50 Kreuzer). 1737 beobachtete Charles Marie de la Condamine auf dem Berge Cajanuma bei Loxa einen lebenden Chinabaum, dessen Beschreibung und Abbildung 1738 der Pariser Akademie vorgelegt wurde. 1826 veröffentlichte Heinrich von

Bergen seinen „*Versuch einer Monographie der Chinarinden*“, dessen Beschreibungen vortreffliche sind. In Weddell's „*Histoire naturelle des Quinquinas*“ 1849 findet sich zuerst die mikroskopische Struktur berücksichtigt.

Dass die Chinarinden eigenthümliche chemische Stoffe enthalten, wurde zuerst 1745 von Claude Toussaint Marot de Lagaraye beobachtet, der in einem Chinaextrakt einen Salzabsatz wahrgenommen hatte, in welchem Hermbstädt in Berlin 1785 die Calciumverbindung einer Säure, die Hofmann 1790 Chinasäure nannte, erkannte. 1810 und 1811 gelang dem portugiesischen Arzt Antonio Bernardino Gomez die Darstellung von Alkaloïden aus der Chinarinde, die Pelletier und Caventou 1820 als Chinin und Cinchonin bezeichneten.

Fig. 104. Cinchona succirubra Pavon $^1/_3$ natürl. Gr. (nach Baillon).

Abstammung. Die Chinarinde stammt von Arten der Gattung *Cinchona*, Familie der Rubiaceae, Unterfamilie der Cinchoneae, Sektion der Eucinchoneae.

Die Cinchonen sind unseren Syringen ähnliche Bäume oder Sträucher mit gegenständigen Zweigen. Die in Gestalt und Grösse veränderlichen Blätter sind krautig oder lederig, glänzend, gegenständig, gestielt, eiförmig, verkehrt-eiförmig, elliptisch, lanzettlich, selten herzförmig, ganzrandig, zuweilen am Rande zurückgebogen, feinaderig und in den Winkeln der Adern der Unterseite oft mit je einem, mit einem Haarbüschel ver-

sehenen Grübchen ausgestattet. (Die grübchenblätterigen Cinchonen sind im Allgemeinen am chininreichsten.) Die hinfälligen Nebenblätter sind am Grunde drüsig. Der Blattstiel erreicht höchstens $^1/_3$ der Länge des Blattes. — Die Blüthen stehen in reichblüthigen, endständigen, ansehnlichen Rispen, die in der unteren Hälfte meist Hochblätter tragen. Die Blüthen sind weiss, rosa, violett oder purpurn, schwach riechend, zwitterig, actinomorph, heterostyl-dimorph (selten trimorph). Blüthenformel

$$K(5)\ C(5)\ A\,5\ G\,\underline{2}.$$

Der Kelch ist kurzglockig und bleibend. Die Blumenkrone ist stieltellerförmig, oftmals weichbehaart, mit langer, cylindrischer oder etwas bauchiger Röhre und kahlem oder behaartem Schlunde. Die 5 kurzen Lappen sind in der Knospe klappig, in der Blüthe stehen sie horizontal ab. Sie sind am Rande lang gewimpert. 5 der Kronröhre ziemlich tief inserirte Staubfäden. Dieselben besitzen bei der langgriffligen Form der Blüthe kurze Filamente und umgekehrt. Der epigyne Discus ist polsterförmig, der Fruchtknoten behaart und 2fächerig mit zahlreichen Eichen. Der Griffel ist fadenförmig. Die Frucht ist eine trockene, zweifächerige Kapsel, eiförmig bis cylindrisch, vom bleibenden Kelche gekrönt, mit je einer Längsfurche versehen, im Uebrigen glatt oder mit 4—6 Längsfurchen auf jedem Karpell. Die Kapsel springt von unten nach oben wandspaltig auf, oben werden die Fächer durch den Kelch zusammengehalten. Die zahlreichen Samen sind dachziegelig auf der kantig-flügeligen Placenta angeheftet. Sie sind schildförmig und ringsum mit einem eiförmigen, länglich elliptischen, netzigen, am Rande zerschlitzten Flügel versehen. Endosperm reichlich, Embryo gerade, axil.

Da die Cinchonen unter einander sehr leicht Bastarde bilden, so ist es noch nicht gelungen, die Charaktere der einzelnen Arten festzustellen.

So beschreibt Kuntze (*Cinchona-Arten, Hybriden und Kultur der Chinabäume 1878*) 4 Arten, Howard (*Quinology* 1869—1876) 38 Arten. Wir werden die wichtigeren Arten bei Besprechung der Handelssorten der Rinden aufführen.

Die Cinchonen sind einheimisch auf den Cordilleren Südamerikas, wo sich ihr Verbreitungsgebiet etwa von 10° n. Br. (Cinchona cordifolia Mutis bei Caracas) bis zum 22° s. Br. (Cinchona australis Wedd. in Bolivia) erstreckt. Zwischen diesen Punkten beschreibt der Gürtel der Cinchonen, dem Gebirge folgend, einen nach Osten geöffneten Bogen von ungefähr 500 Meilen Länge. Sie steigen hier in der äquatorialen Region bis auf 3400 Meter Höhe und gehen bis auf 1200 Meter hinab. Vom Aequator entfernter sinkt ihre Höhengrenze bis auf 800 Meter. Unterhalb dieser Region vorkommende Chinabäume liefern keine guten (Cascarillos finos), sondern minderwerthige Rinden (Cascarillos bobos). Das Klima ist in dieser Region ein ausserordentlich wechselvolles, doch vorzugsweise feuchtes; wenn die Bäume auch eine gelegentliche Abkühlung bis zum Gefrierpunkt ertragen, darf die Mitteltemperatur doch nicht unter 12° sinken. Diese Cinchonenregion der Anden ist eine sehr charakteristische, man bezeichnet sie als „Ceja de la montaña“ (Augenbraue des Gebirges).

Die **Einsammlung** der Rinden geschieht durch Eingeborene: Cascarilleros praticos oder Cascadores (Cascara = Rinde). Man schabt meist zuerst vom Baume die Borke ab und reisst die Rinde oft in Fetzen herunter. Dann fällt man den Baum, befreit Stamm und Zweige von der Rinde und trocknet letztere wochenlang über schwachem Feuer oder an der Sonne. Ein sofortiges Trocknen ist erforderlich, damit die Rinden in der feuchten Luft nicht schimmeln, andererseits darf die Erhitzung keine zu starke sein, da dadurch der Alkaloïdgehalt alterirt wird. Der Transport der Rinden zum Hafen ist ein sehr schwieriger, da man dazu entweder von den östlichen Thälern der Anden aus den ganzen Continent durchwandern oder über die beschwerlichen Gebirgspässe die westlichen Häfen erreichen muss. Die wichtigsten Häfen sind: Para für die auf dem Amazonas exportirten, Guayaquill und Esmeraldas für Rinden aus Ecuador, Truxillo, Callão, Arequipa für die peruvianischen, Molendo, Islay, Iquique, Arica, Cobija, Antozagasta für die bolivianischen, Baranquilla für die columbischen, ferner von geringer Bedeutung: Ciudat Bolivar, Puerto Cabello, Cartagena und Buenaventura. Obschon bereits die Jesuiten einsahen, dass durch die gebräuchliche, unrationelle Gewinnung die Cinchonen allmählich ganz würden verschwinden müssen und darauf hielten, dass für jeden gefällten Baum 5 neue gepflanzt werden sollten, so sind die Cinchonen in ihrer Heimath jetzt selten geworden und sollen sich z. B. in Bolivia wildwachsend gar nicht mehr finden.

Man hat daher schon frühzeitig angefangen, die Cinchonen in geeignete **Kultur** zu nehmen. Die ersten Versuche, die aber der ungünstigen klimatischen Verhältnisse wegen verunglückten, machten 1849 Jesuiten in Algier. Hierdurch aufmerksam geworden, machten die Holländer in dem auf gleichem Breitengrade wie Peru gelegenen Java Anbauversuche, indem auf Veranlassung des Colonialministers Pahud der deutsche Botaniker Hasskarl nach Südamerika zur Beschaffung geeigneten Materials gesandt wurde. Derselbe brachte 1854 junge Pflanzen nach Batavia, während man gleichzeitig mit der Kultur von ihm gesammelter Samen Versuche machte. Ferner sandte die holländische Regierung 1852 in den Gärten von Thibaut und Keteleer in Paris gezogene Pflanzen nach Java, ebenso 1854 durch Karsten aus Columbia erhaltene Samen der Cinchonia lancifolia. Die ersten Versuche entsprachen wenig den Erwartungen, nach 6 Jahren besass man 1 Million Bäume mit nur 0,4 Proc. Chiningehalt der Rinde. Durch fortwährende sorgfältige Kultur, besonders unter der Leitung von van Gorkom und Moens, und durch beständige chemische Controlle unter de Vrij haben aber diese Kulturen einen ausserordentlichen Aufschwung genommen. Der erste Posten javanischer Rinde von 750 kg gelangte 1870 nach Amsterdam. 1879/80 betrug die Menge 35044 kg, 1884/85 610785 kg, 1888/89 2260103 kg.

Fast zu gleicher Zeit mit den Holländern machten 1852 die Engländer Anstrengungen, die Cinchonen nach Ostindien (Sikkim im Himalaya und Nilagiris im südlichen Vorderindien) überzuführen. Doch erst 1859 gelang es den Bemühungen Markham's, den Kulturen den Erfolg zu sichern. Hier ist Ootacamund der Centralpunkt der Cinchonenpflanzungen. Die Hauptkulturen befinden sich zur Zeit in Sikkim (Darjeeling, Mungpoo, Sitting, Rungbee), in den Nilagiris (Coorg), in Madras, in Hokgalle auf Ceylon und von minderer Bedeutung in der Nähe des Irawaddy-Deltas in British Birma. Im Jahre 1867 gelangten die ersten indischen Rinden nach London. Die Ausfuhr aus Ceylon betrug 1882/83 3462744 kg, 1883/84 5216473 kg, 1885/86 7632456 kg, 1888/89 5394231 kg. Wie man sieht, ist hier die Kultur zurückgegangen, man pflanzt dort jetzt Thee an Stelle der China.

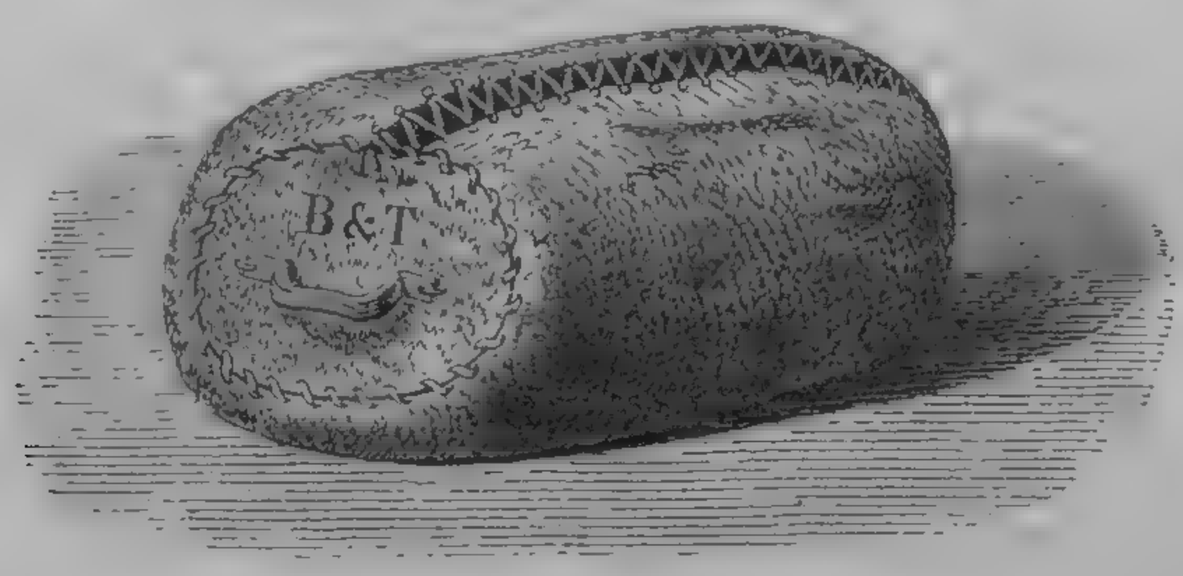


Fig. 105. Serrone aus Südamerika.

Neuerdings hat man auch in Südamerika, der Heimath der Cinchonen, die Kultur energisch in die Hand genommen und besonders am Mapiri, in der bolivianischen Provinz Larecaya und in den Yungas Kulturen angelegt. 1889 betrug die von Central-Amerika, Columbien, Ecuador und Bolivien ausgeführte Menge 1091150 kg.

Von einiger Bedeutung sind ferner die Kulturen von Jamaica. Mehr in den Anfängen stecken zur Zeit noch die Pflanzungen in Portugiesisch-Afrika, Mexico, Fidji-Inseln und Australien.

In Indien und auf Java unterscheidet man zwei Methoden der Kultur: Mossing und Coppicing. Die erstere, Mossing, die besonders in Indien gebräuchlich ist, besteht darin, dass man etwa 4 cm breite, verticale Rindenstreifen vom Baume ablöst und den ganzen Stamm mit der Wundfläche mit Moos oder Lehm oder Alang-Alanggras umhüllt. Die abgeschälte Rindenpartie regenerirt sich bald wieder und der Alkaloïdgehalt ist in der erneuerten Rinde sogar höher. Die zweite Methode, Coppicing, entspricht ungefähr unserem Schälwaldbetrieb. Es wird der Stamm im Alter von etwa acht Jahren am Grunde gefällt und entrindet. Aus dem Stumpf entwickeln sich Schösslinge, die in acht Jahren wieder gute Rinde liefern. Bisweilen werden bei diesem Verfahren auch die Wurzeln gewonnen (Uprooting), deren Rinden am alkaloïdreichsten sind.

Nach Flückiger's Ermittlungen beträgt der jährliche Consum von trocknen Chinarinden über 6 Millionen Kilo, wovon der grösste Theil zur Chininfabrikation verbraucht wird.

Die Verpackungsweise der südamerikanischen Rinden ist die in angefeuchtete Ochsenhäute (Serronen Fig. 105), seltener verwendet man Kisten. Die indischen und javanischen Rinden werden vertical in Kisten gepackt. Die Fabrikrinden, die zur Chininfabrikation verwendet werden, stampft man in Ballen zusammen.

Wenn schon bei der Werthbestimmung der Chinarinden von jeher der grössere oder geringere Reichthum an Alkaloïden maassgebend war, so hat man doch erst neuerdings, seit die chemisch genau controlirten Kulturrinden in grösserer Menge auf den Markt gelangen, diesen Gehalt an Alkaloïden zum ausschliesslichen Werthmesser bei der Beurtheilung der Rinden gemacht und bezeichnet mit „Unit“ die Preiseinheit für je 1 Proc. Chinin in 1 Pfd. Rinde.

Seitdem die Kulturrinden fast in beliebiger Menge gewonnen werden können und seitdem dem Chinin in verschiedenen künstlich dargestellten Arzneimitteln, wie Antifebrin, Antipyrin, Phenacetin u. s. w. scharfe Concurrenten erstanden sind, ist der Preis für Chinarinden und die daraus hergestellten Produkte in so bedenklicher Weise herabgegangen, dass die Kultur der Rinden und die Fabrikation des Chinins wenig gewinnbringend geworden ist und dass man, wie bereits erwähnt, angefangen hat, die Kultur in Ceylon wieder aufzugeben. Deshalb hat die holländisch-indische Regierung auf Wunsch javanischer Pflanzer beschlossen, in Zukunft die Produktion in Java von Seiten der Regierung auf 600000 Amsterdamer Pfund zu beschränken.

Die echten Chinarinden verändern nach dem Schälen in eigenthümlicher Weise die Farbe, die dann für die einzelnen Sorten so charakteristisch ist, dass man schon frühzeitig angefangen hat, weisse, gelbe, rothe, braune Rinden zu unterscheiden und noch jetzt unterscheidet man 3 grosse Gruppen, *gelbe*, *braune* und *rothe Rinden*. Dieser Eintheilung liegt ein rein äusserliches Merkmal zu Grunde, abgesehen davon, dass die Farbe der Rinde mit dem Lebensalter der Pflanze wechselt. Aber mit den andern versuchten Eintheilungsprincipien ist es noch schlimmer: die einzig wissenschaftliche Eintheilung nach der Stammpflanze ist nicht durchzuführen, da man von vielen südamerikanischen Rinden die Stammpflanzen nicht kennt (Berg und Vogl); eine Eintheilung nach dem anatomischen Bau (Flückiger) kann nicht zufriedenstellende Resultate liefern, da, so genau sich auch die Rinden der Cinchonen von denen näher verwandter Arten unterscheiden lassen, die einzelnen Arten doch häufig durch Uebergänge mit einander verbunden sind, wozu noch kommt, dass sich wie die Farbe der Rinde auch der Bau derselben mit dem Alter der Pflanze ändert.

Diese Uebelstände gelten nur für die von wildwachsenden südamerikanischen Cinchonen gesammelten Rinden, für die von genau bestimmten und controlirten Kulturpflanzen gesammelten Rinden ist die Charakterisirung leicht. Indessen unterscheidet besonders die holländische Verwaltung gar keine besonderen Sorten, sondern legt jeder grösseren Sendung das Ergebniss der chemischen Analyse und die Angabe der Stammpflanze bei. Diesem Vorgehen hat sich auch das Arzneibuch angeschlossen, insofern es freilich eine Cinchone besonders hervorhebt, sonst aber das Hauptgewicht auf den Gehalt an Alkaloïden legt, so dass auch eine andere Rinde, als von Cinchona succirubra, wenn sie nur mindestens 5,0 Gesammt-Proc. Alkaloïde enthält, nicht zu beanstanden wäre. Im Grosshandel unterscheidet man Drogisten- oder Apothekerrinden, die aus ausgesucht schönen Stücken bestehen, und Fabrikrinden.

Während früher eine tüchtige Kenntniss der verschiedenen Sorten der Chinarinden für den wissenschaftlich gebildeten Apotheker nicht nur erwünscht, sondern sogar nothwendig war, hat diese Kenntniss jetzt mehr einen historischen Werth, darf aber doch nicht völlig vernachlässigt werden, da die andern Sorten, welche das Arzneibuch von der direkten Verwendung in der Apotheke ausschliesst, für die fabrikmässige Darstellung der Alkaloïde die grösste Rolle spielen.

Bevor wir aber in die Beschreibung der einzelnen Sorten eintreten, ist es nothwendig, den **anatomischen Bau** der Chinarinden und ihre sonstige **Beschaffenheit** zu besprechen.

Die Chinarinden kommen entweder in Platten (dicke Stammrinden) oder in Röhren (Astrinden oder Rinden junger Stämme) vor. Man unterscheidet ferner bedeckte oder unbedeckte Rinden, bei welchen letzteren Borke und Kork entfernt sind. Unter der Lupe erkennt man: 1. Die Korkschicht, die bei Zweigrinden dünn, bei bedeckten Stammrinden breiter ist oder eine (bei Stammrinden) geschichtete Borke. 2. Die Mittelschicht und Mittelrinde, die rein braun und oft von feinen helleren Punkten durchsetzt ist. Den unbedeckten Rinden fehlt der Kork und die Borke und oft auch die Mittelschicht. In der Mittelschicht ist auf scharfen Querschnitten bei manchen Sorten eine glänzend braune Linie zu erkennen, der sog. „Harzring“. 3. Die Innenrinde oder der Bast. Sie ist bald unregelmässig punktirt, bald strahlig, bald undeutlich concen-

trisch. Der Bruch ist im Allgemeinen in den äusseren Partien ziemlich glatt, in den inneren kurzfaserig.

Bei der genaueren mikroskopischen Untersuchung ist Folgendes zu bemerken:

Die Korkzellen sind dünnwandig und zeigen die gewöhnliche Tafelform und radiale Anordnung. Sind sie mit Luft erfüllt und die Zellwände farblos, so erscheint die Oberfläche der Rinde weiss und glänzend, sind letztere gefärbt oder die Zellen mit braunem harzigen Stoff gefüllt, so entspricht die Farbe der Rinde demselben. Während fast alle Astrinden mit Kork bekleidet sind und derselbe auch bei einigen Stammrinden (z. B. der *Cinchona succirubra*) erhalten ist, zeigen andere (z. B. *Cinchona Calisaya*) Borkenbildung. In diesem Falle tritt das Periderm in der Mittelrinde in Streifen auf, die bogenförmig nach innen vorgewölbt sind. Wird die Borke an diesen Stellen entfernt, so entstehen seicht muldenförmige Gruben (in Südamerika Conchas genannt), die man passend mit Fingereindrücken verglichen hat. Sie sind besonders charakteristisch für die Stammrinden der *Cinchona Calisaya.*

Unter dem Kork liegt das primäre Rindenparenchym, die Mittelrinde. Natürlich fehlt sie den älteren Rinden mit Borkebildung. Sie besteht aus dünnwandigen, meist tangential gestreckten Parenchymzellen und zuweilen einigen Lagen Collenchym. Im Parenchym sind häufig einzelne Zellen in nicht übermässig verdickte, stets deutlich geschichtete, grob poröse Steinzellen umgewandelt. Die letzteren sind leer oder enthalten Krystallmehl von Calciumoxalat oder eine rothbraune, körnige Masse, die aber nicht Harz ist. Diese Steinzellen bilden die helleren Punkte, die unter der Lupe zu erkennen sind. Gegen die Innenrinde hin liegen bei den Rinden fast aller Cinchonen besonders in der Jugend einzeln oder zu kleineren Gruppen vereinigt Gummiharzschläuche, Saftschläuche, die zuweilen 2—3mal so gross wie die umgebenden Parenchymzellen sind (bei der Cinchona succirubra erreicht ihr Durchmesser 0,5 mm). Im frischen Zustande enthalten sie Milchsaft, in der Droge erscheinen sie oft leer; ist hier Inhalt vorhanden, so zeigt er oft Gerbstoffreaktion. In Rinden, welche Borkebildung zeigen, sind diese Schläuche mit der Mittelrinde frühzeitig abgeworfen, aber auch bei vielen älteren Rinden fehlen sie oder sind undeutlich und schwer aufzufinden. Bei der *Cinchona succirubra* bleiben sie lange erhalten. Sie bilden den oben erwähnten „Harzring“.

Die Hauptmasse der Rinde wird von der Innenrinde oder dem Bast gebildet. Er besteht aus folgenden Theilen: die Rindenstrahlen (die direkten Fortsetzungen der Markstrahlen des Holzes), durchsetzen den Bast in radialen Reihen, werden nach aussen breiter und verlieren sich in die Mittelrinde. Sie sind 1—4reihig und ihre Zellen grösser als die des umliegenden Siebtheiles. Der Siebtheil, der durch die Rindenstrahlen in nach aussen spitzer werdende Radialstreifen getrennt ist, setzt sich zusammen aus Siebröhren, Cambiform, Phloemparenchym und dazwischen eingestreut Bastzellen. Die Siebröhren sind auch in jungen Rinden schwer aufzufinden, sie haben wenig geneigte Endflächen und eine einfache, oft mit Callus bedeckte Siebplatte. Die Zellen des Cambiforms und Parenchyms sind kleiner als die der Markstrahlen, gleichen aber in der Grösse den Siebröhren. Die Bastfasern sind bis 3 mm lang, spindelförmig, auf dem Querschnitt deutlich geschichtet, das Lumen meist auf einen zarten Canal oder Spalt reducirt, links schief getüpfelt, auf dem Querschnitt meist radial gestreckt. Die Enden sind spitz, meisselartig zugeschärft oder abgestutzt. Ihre Breite wechselt zwischen 0,030—0,250 mm. Während in der Jugend der Weichbast vorherrscht, ändert sich dieses Verhältniss mit dem Alter zu Gunsten der Fasern, sodass eine Rinde auf verschiedenen Altersstufen sehr verschiedene Bilder darbieten kann. Es bilden die Bastfasern das wichtigste Element der Chinarinden. Durch sie ist man in der Lage, Chinarinden von allen anderen, selbst nahe verwandten, zu unterscheiden. Auf sie stützen sich auch die diagnostischen Merkmale der einzelnen Handelssorten in erster Linie. Ihre Länge, Breite und besonders Vertheilung wechselt bei den einzelnen Sorten nicht unerheblich. So unterscheidet Wigand folgende 3 Typen des Lupenbildes: Typus A (C. Calisaya), Bastzellen durch die ganze Dicke des Bastes, mit Ausnahme einer schmalen nach aussen gelegenen Zone, gleichmässig vertheilt, seltener in kurzen Reihen von Gruppen. Typus B (C. scrobiculata), Bastzellen in deutlichen radialen Reihen angeordnet. Typus C (C. pubescens), Bastzellen nicht in radialen, sondern eher in peripherischen Reihen angeordnet, nach aussen eine breitere Schicht frei von Bastzellen. — Doch sind diese 3 Typen durch Uebergänge mit einander verbunden.

Auf der Anzahl, der Länge und Vertheilung der Bastzellen beruht der verschiedene Bruch der Chinarinden. Alle brechen faserig: Typus A und B durch die ganze Fläche, C nur innen, aussen glatt. Der Bruch ist kurz- und feinsplitterig bei A, verhältnissmässig lang-, fein- und weichfaserig bei B und grobfaserig bei C.

Die Herstellung mikroskopischer Präparate der Chinarinden ist nicht leicht, da sie beim Schneiden bröckeln.

Man kommt meist zum Ziel, wenn man die Rinden 24 Stunden lang in Wasser oder sehr verdünntem Glycerin einweicht und dann ein recht scharfes Rasirmesser benutzt. In schwierigen Fällen streicht man auf den Querschnitt der Rindenstücke ganz dicken Gummischleim, dem man etwas Glycerin zusetzt, lässt denselben einziehen, aber nicht völlig eintrocknen, worauf man schneidet. Natürlich müssen solche Schnitte auf dem Objektträger mit Wasser ausgewaschen werden. Um klare Bilder zu erhalten, erwärmt man die Schnitte auf dem Objektträger in ammoniakalischem Alkohol (Liq. Ammon. Dzondii), wodurch die in den Membranen abgelagerten braunen Farbstoffe etwas entfernt und zusammengetrocknete Elemente gestreckt werden.

Handelssorten.

A. Gelbe Chinarinden.

Cortices Chinae flavi seu aurantiaci.

Meist Rinden von Stämmen, seltener diejenigen stärkerer Aeste. Von ockergelber oder hellzimmtbrauner Farbe und grobfaseriger oder splitteriger Textur. Von mehr bitterem als adstringirendem Geschmack. Enthalten vorwiegend Chinin.

1. Königschina, China Calisaya, China regia, von *Cinchona Calisaya* Weddell in Südperu und Bolivia und von den in Java und Indien kultivirten Varietäten und Bastarden: *C. Calisaya Ledgeriana* Howard, *Cinchona Calisaya* × *micrantha* Kuntze), *C. Josephiana* Weddell, *C. Hasskarliana* (*C. Calisaya* × *carabayensis*), *C. Mac Ivoriana* Kuntze (*C. Calisaya* × *micrantha* × *succirubra*), *C. anglica* (*C. Calisaya* × *succirubra*)[1]) u. A. Sie kommt in zwei Sorten vor:

a) Gerollte oder bedeckte Königschina, Cort. Chinae regius convolutus, China Calisaya c. epidermide, tecta. Zweigrinden in 10—20 cm langen, 1—2,5 cm breiten, 1—6 mm dicken Röhren, meist von beiden Rändern eingerollt. Aussen dunkelgraubraun oder weisslich, mit Längsleisten und Furchen, die von zahlreichen Querrissen gekreuzt werden. Innenfläche braungelblich. Bruch innen faserig, aussen glatter. Im anatomischen Bau nach Wigand's Typus A. In der Mittelrinde keine oder wenige Sklereiden, bei jüngeren Rinden ein doppelter Kranz von Saftschläuchen. Krystallzellen fehlen. Die breiteren Markstrahlen 3—4 Zellen breit. Die Bastzellen nehmen von aussen nach innen an Dicke zu. Borke abwechselnd hell und dunkel geschichtet. Von dieser Sorte kommt augenblicklich gar keine Rinde, die von wildwachsenden Bäumen gesammelt wäre, im Handel vor, auch die aus Bolivia ausgeführte stammt aus Kulturen.

Hierher gehört auch die Königschina der indischen und javanischen Kulturen. Sie wird ausser von den oben genannten Pflanzen noch von C. carabayensis Wedd. geliefert. Ein- oder mehrfach zusammengerollte Röhren mit grauweissem tiefrissigen Periderm. 15—45 cm lang, 1—5 cm im Durchmesser, 1,5—3,0 mm dick. Innen zimmtbraun, durch die Bastfasern fein gestreift. Querbruch innen faserig, nach aussen mehr gleichförmig. Die genannten asiatischen Kulturen liefern die bedeckte Königschina auch in Stamm- und Wurzelrinden. — Vorzugsweise für die Chininfabriken von Bedeutung.

b) Flache, unbedeckte Königschina, Cort. Chinae Calisaya seu regius planus, China regia sine epidermide. Bildet bis 50 cm lange, bis 20 cm breite, 5—15 mm dicke, flache, selten etwas rinnenförmige Stücke, die in der Regel von der Borke völlig befreit sind. Farbe lebhaft, hellgelblichbraun. Sie stammt von älteren Stämmen. Die Oberfläche ist durch die oben erwähnten muldenförmigen, schiefrandigen Einbuchtungen der entfernten Borke (conchas) uneben. Diese Conchas galten ehedem nicht mit Unrecht als ein zuverlässiges Zeichen

---

[1]) Die in Klammern gesetzten Namen bezeichnen die Arten, die den Bastard bilden.

guter Waare. Sie besteht fast ausschliesslich aus der Innenrinde. Wigand's Typus A. Die dicken, kurzen, gelben und spröden Bastzellen stehen meist einzeln, selten in kleinen Gruppen oder sind selten etwas radial-strahlig angeordnet. Die innersten Partien sind am reichsten an Bastfasern. Die Königschina fand erst in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts Beachtung, war dann aber die am meisten geschätzte, bis sie neuerdings von den Kulturrinden verdrängt wurde.

Von geringerem Werth, theilweise nur von wissenschaftlicher Bedeutung, sind folgende Sorten: China Calisaya morada v. Cinchona boliviana Wedd., Verwechslung resp. Vermischung der ersten Calisaya, China Calisaya fibrosa von Cinchona scrobiculata Humb. et Bonpl., zeigt am besten Wigand's Typus B., Cuscochina v. Cinchona pubescens var. Pelletieriana Wedd. Typus C. China flava dura, als Stammpflanzen werden angegeben: Cinchona cordifolia Mutis, lutea Pav., pubescens Wedd., lancifolia Mut., China Pitaya v. Cinchona Condaminea var. Pitayensis Wedd., China Maracaibo v. Cinchona tucajensis Karst., Portocabello China von Cinchona lancifolia Mutis u. s. w. Die beiden letztgenannten Sorten erhielten 1886 für kurze Zeit einige Bedeutung.

B. Braune oder graue Chinarinden.

Cortices Chinae fusci seu grisei.

Ausschliesslich die Rinden jüngerer Zweige, daher in einfach oder doppelt eingerollten Röhren. Oberfläche graubraun mit Längs- und Querrissen. Mittel- und Innenrinde vorherrschend braun. Auf dem Querschnitt meist ein Harzring. Bruch mehr eben. Geschmack mehr herbe als bitter.

1. Huanoco- oder Guanoco-China. Cort. Chinae fuscus der Ph. G. ed. I. Ein Gemenge mehrerer Rindensorten von *C. micrantha* R. et P., *C. subcordata* Pav., *C. suberosa* Pav., *C. nitida* R. et P., *C. umbellifera* P., *C. purpurea* R. et P. u. A. Mit vorwaltenden kurzen und flachen Längsfurchen, wenigen oder keinen Querrissen. Innen hellzimmtbraun. Harzring dunkel. Die Innenrinde ist häufig durch die mit Oxalat gefüllten Zellen der Markstrahlen fein weiss gesprenkelt.

2. Loxa- oder Loja-China. Kronchina. Ebenfalls ein *Gemenge von Rinden* der *C. Uritusinga* P., *C. Condaminea* Humb., *C. macrocalyx* P., *C. conglomerata* P., *C. Chahuarguera* P., *C. glandulifera* R. et P., *C. heterophylla* P., *C. officinalis* Hook. u. A.

Aussen aschgrau oder graubraun mit weisslichen Flecken, breiten und langen Längsrunzeln und zarten Querrissen. Innen zimmtbraun, Harzring dunkel.

Von geringerer Bedeutung sind: Guajaquil-China, Pseudo-Loxa China von C. nitida R. et P., C. stuppea P., C. scrobiculata H. et B., Huamalies-China von C. micrantha R. et P., glandulifera R. et P., C. Palton P. u. C. lanceolata R. et P., Jaën-China v. C. viridiflora P., C. pubescens Wedd. u. A.

Alle diese Rinden stammen aus Südamerika; was von den asiatischen Kulturen an braunen Rinden, besonders von C. officinalis, geliefert wird, wandert in die Chininfabriken.

C. Rothe Chinarinden.

Cortices Chinae rubri.

Stamm- und Astrinden, fast ausschliesslich von Cinchona succirubra Pavon (C. Howardiana Kuntze, C. oblongifolia Mutis, C. magnifolia und colorata R. et P.), charakterisirt durch vorherrschend rothbraune Farbe der Mittel- und Innenrinde, letztere breit und faserig oder splitterig. Die Borke wird später als bei anderen Chinarinden abgeworfen, die Saftschläuche bleiben lange erhalten. Da die C. succirubra ziemlich wetterhart ist und sich leicht kultiviren

lässt, so hat man in Indien und Ceylon neben den bereits oben angeführten gerade diese Cinchone in Kultur genommen. Sie wird, wie auch von der 2. Aufl.

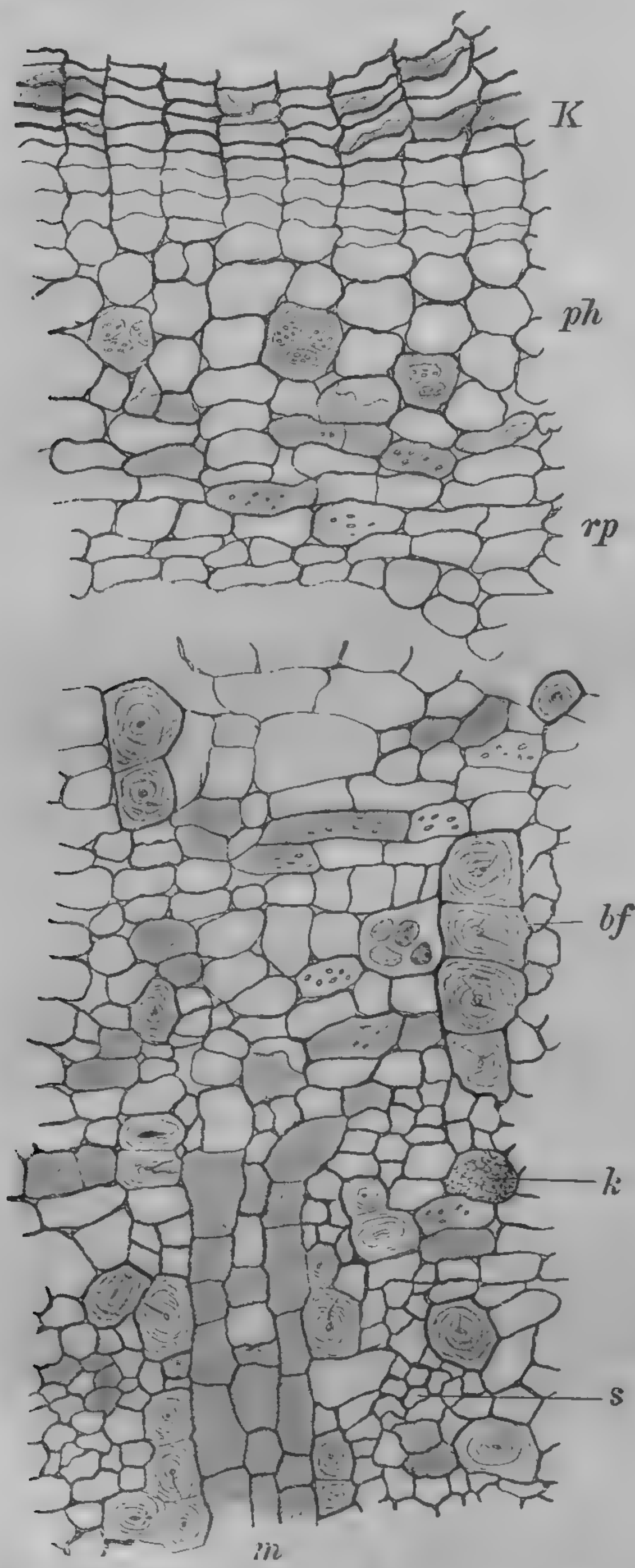


Fig. 106. Querschnitt durch die Rinde von Cinchona succirubra Pav. K Kork, aus dem sich das Phelloderma ph gebildet hat. rp primäres Rindenparenchym, bildet mit ph zusammen die Mittelrinde. In der Innenrinde Gruppen von Bastfasern bf, Siebröhren s, Krystallsandzellen k, Rindenstrahl m (nach Moeller).

Fig. 107. Bastfasern der Cinchona succirubra Pav.

der Pharm. Germ., vom jetzigen Arzneibuch an erster Stelle hervorgehoben und ist daher als die augenblicklich officinelle anzusehen. Sie gelangt aus den in-

dischen Kulturen und von Hakgalle auf Ceylon in den Handel, während man ihre Kultur auf Java jetzt aufgegeben hat. Sie bildet bis 50 cm lange, 3—4 cm breite, von beiden Seiten eingerollte Röhren, die einem Rindenstreifen von etwa 25 cm Breite entsprechen. Die Dicke beträgt 2 mm. Die Oberfläche ist graubraun, durch kleine, grauweissliche ovale Flecken gefleckt, und mit zahlreichen flachen Längsrunzeln, aber sehr spärlichen feinen Querrissen, die an zahlreichen Röhren auch ganz fehlen, bedeckt. Innenfläche fein längsgestrichelt, nach Tschirch dunkelrothbraun; uns vorliegende Muster sind heller, mehr zimmtfarben, mit häufigen Zweiglöchern. Geschmack bitter. Bruch aussen glatt, im Bast kurzsplitterig. Unter der Lupe unterscheidet man 1. Aussen- und Mittelrinde, 2. Harzring, der sich oft schon unter der Lupe in einzelne oder in kleine Gruppen von Milchsaftschläuchen auflöst.

Der Bast erscheint fein radial gestreift. Im Bast, aber auch schon in der Mittelrinde, lassen sich zahlreiche kleine weisse Pünktchen unterscheiden. Indem wir wegen des anatomischen Baues auf die bereits oben gegebene zusammenfassende Darstellung verweisen, fügen wir nur noch hinzu, dass die Milchsaftschläuche des Harzringes lange kenntlich bleiben, dass die Bastfasern deutlich in radialen Reihen angeordnet sind (Wigand's Typus B), und dass die mit Krystallsand erfüllten Zellen in der Mittelrinde und im Bast zahlreich auftreten. Das charakteristischste Element der Chinarinden sind, wie oben bereits angeführt wurde, die Bastzellen, und, da man sie noch im feinsten Pulver in grosser Anzahl unverletzt antrifft, so sind sie besonders geeignet, die Anwesenheit von Chinarinden in einem pulverigen Gemenge wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Ja, sie sind sogar geeignet, Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Sorten der Chinarinden in einem Pulver zu geben. Wir geben zu diesem Zwecke die von Hobbs aufgestellte Tabelle (Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I, p. 289) wieder:

Sorte	Breite		Länge		
	Radiale	Tangentiale	Maximum	Minimum	Durchschnitt
	im Durchschnitt		in Mikromillimetern		
Ostindische Succirubra	60	45	880	496	640
Amerikanische Rubra	52	46	880	400	720
Mossed red	56	42	1152	496	720
Renewed red	64	47	1072	352	720
Java-Calisaya	60	57	816	272	496
Calisaya sine epidermide	84	59	992	544	784
Huanoco	73	57	1152	688	880
Loxa, äusserer Theil der Rinde	41	95	—	—	—
„ innerer „ „ „	62	43	912	528	720
Guajaquil	59	47	1040	432	752
Mossed brown	52	41	880	432	720
Maracaibo	132	73	1328	560	896

Die falschen Chinarinden und die China cuprea.

Der hohe Preis der Chinarinden und die unter nicht sachverständiger Leitung stattfindende Einsammlung in Südamerika sind die Ursache gewesen, dass von jeher eine Anzahl Rinden im Handel vorkam, die auf den ersten Blick den echten Chinarinden ziemlich ähnlich und meist von nahe verwandten Pflanzengattungen abstammend (Ladenbergia, Buena, Exostemma, Nauclea, Cascarilla, Remijia), doch minderwerthig oder ganz werthlos sind und als „falsche Chinarinden“ bezeichnet wurden. Sie unterscheiden sich anatomisch von den echten Rinden dadurch, dass ihnen die oben beschriebenen kurzen Bastfasern fehlen, an deren Stelle Stabzellen (Tschirch's Makrosclereiden)

oder lange Bastfasern treten, und chemisch durch das Fehlen von Chinin und Cinchonin. Wir würden gar keine Veranlassung haben, dieser Rinden hier überhaupt zu gedenken, da dem Apotheker aus den asiatischen Kulturen ein durchaus zuverlässiges Material zur Verfügung steht, wenn nicht in den letzten Jahren 2 Sorten der falschen Rinden auf den Markt gekommen wären, die das grösste Interesse erregt haben: In einer solchen, von Remijia pedunculata Triana abstammenden Rinde, die Flückiger als China cuprea bezeichnete, fand man nämlich 5% Alkaloide, darunter 2% Chinin, andere eigenthümliche Alkaloide, Kaffeegerbsäure und ein von dem Chinovin verschiedenes Glycosid. Sie kam 1880—83 zahlreich auf den Markt, hat aber ihre Wichtigkeit wieder verloren, da die Kulturrinden jetzt in grosser Menge und verhältnissmässig billig zu haben sind. In einer zweiten, von *Remijia Purdieana* Wedd. stammenden Rinde fand Arnaud Cinchonamin und einige andere Alkaloide.

Chemische Bestandtheile. Die echten Chinarinden enthalten 9—11% Wasser, $^3/_4$—3% Mineralbestandtheile, worunter die Carbonate des Calcium und Kalium vorwalten (bei China flava fibrosa $^4/_5$ der Asche), ferner in geringerer Menge Magnesiumcarbonat, Ammonsalze, bis 1% Calciumoxalat (in China rubra 0,33%), Stärkemehl, Wachs (Cinchocerotin), andere fett- und wachsartige Körper (Cinchol, Cupreol, Quebrachol), sehr wenig Harz, Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ zu 5 bis 8% an Kalk und organische Basen gebunden, die saure Reaktion der Auszüge der Rinden bedingend. Findet sich ausserdem in zahlreichen Pflanzen (Vaccinium, Ilex, Coffea, Quercus, Arctostaphylos u. s. w.). Bildet tafelartige Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Löslich in $2^1/_2$ Th. kalten Wassers, in heissem weniger löslich. In wässerigem Weingeist leichter löslich als in starkem, in Aether kaum löslich.

Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9 + 2H_2O$ (Reichardt) (China rubra 3,18%, China Calisaya 2,1—3,3%, Huanoco 0,51%). In Wasser, Weingeist und Aether löslich. Bildet eine hellgelbe, hygroskopische Masse. Fällt Eisenoxydsalze grün. Nimmt in wässeriger Lösung aus der Luft Sauerstoff auf unter Abscheidung von Chinaroth, das sich auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker bildet (Chinovagerbsäure $C_{24}H_{18}O_8$ findet sich in einer falschen Chinarinde, der China nova s. surinamensis).

Chinovasäure $C_{24}H_{38}O_4$. Von De Vrij in javanischen Rinden gefunden, kommt ausserdem in der Tormentillwurzel vor. Bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, das aus sechseckigen Blättchen des rhombischen Systems besteht. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Chloroform.

Chinovin, Chinovabitter $C_{30}H_{38}O_8$. Bildet eine amorphe, harzartige, beim Zerreiben elektrisch werdende, neutral reagirende Substanz, die schwer wasserfrei erhalten wird. In Wasser wenig löslich, besser in Alkohol. Durch Sättigung seiner weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas zerfällt es in Chinovasäure und Chinovinzucker oder Mannitan.

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. Zu den Phlobaphenen gehörig, entsteht aus der Chinagerbsäure (s. o.). Eine amorphe, rothbraune, geruch- und geschmacklose Substanz, kaum löslich in Wasser, leichter in saurem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, wässerigen Alkalien, Ammoniak und concentrirter Essigsäure. (Chinovaroth $C_{12}H_{12}O_5$ steht zur Chinovagerbsäure in entsprechendem Verhältniss.

Lignoin. Ein den Huminsubstanzen verwandter, in alter Huanocorinde aufgefundener Körper, vielleicht mit Chinovaroth identisch.

Fast ausschliesslich verdanken die Chinarinden ihre therapeutische Wirksamkeit dem Gehalt an Alkaloïden, die in ihnen als Tannate enthalten sind. Es sind deren bis jetzt eine grosse Anzahl aufgefunden. Die wichtigsten: Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin. Wenig wichtig, in geringer Menge und bis jetzt nicht in allen Rinden aufgefunden sind: Homocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ (nach Skraup und Claus unreines Cinchonidin), Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, in südamerikanischen und asiatischen Kulturrinden und in der Cuprea, Cinchamidin $C_{20}H_{26}N_2O$ (vielleicht mit Hydrocinchonidin identisch), Aricin $C_{23}H_{26}N_2O_4$, Cusconin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$, Begleiter des Aricins in der Cuscorinde, Cusconidin (dahin auch Cuscamin und Cuscamidin), Paytin, Paricin $C_{16}H_{18}N_2O$ (auch in der C. succirubra), ferner zweifelhaft Javanin, Chinichin, Cinchonichin, Homocinchonichin, Cinchotin. Von verschiedenen ist es nicht unmöglich, dass sie erst bei der Verarbeitung der Rinden als Umwandlungsprodukte entstehen. — Von pharmazeutischem Werthe sind nur die 4 erstgenannten Alkaloïde. Vergl. auch unter Chin. sulfuricum.

Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ wurde zuerst 1833 von Henry und Delondre beobachtet, von van Heijningen Betachinin, von Pasteur Chinidin, von Hesse Conchinin genannt. Es hat auch die Namen Chinotin, Cinchotin, Pitayin erhalten. (Das Chinidin von Winkler, Leers und Hesse hat heute die gebräuch-

lichere Benennung Cinchonidin erhalten.) Das dem Chinin isomere und gleich bittere Chinidin findet sich in den meisten echten Chinarinden. Es unterscheidet sich vom Cinchonin und Cinchonidin durch die Thalleiochinreaktion[1]), welche es wie auch das Chinin giebt, und es unterscheidet sich vom Chinin und anderen Chinaalkaloïden dadurch, dass die Lösung seiner neutralen Salze mit Kaliumjodid einen weissen pulverigen Niederschlag giebt. Chinidin ist in 2000 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 750 Th. kochendem Wasser, in 20 Th. 90-proc. Weingeist und in 25 Th. Aether löslich. Seine wässerige schwefelsaure Lösung fluorescirt bläulich. Das neutrale Chinidinsulfat ist in 100 Th. Wasser löslich. Chinidin lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Chinidinsulfat I des Handels ist Chinidinsulfat, die Waare II aber Cinchonidinsulfat.

Das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ findet sich in allen echten Chinarinden, besonders in den braunen, ist jedoch weniger bitter und wirkt nur halb so fieberwidrig als das Chinin. Es ist alkalisch, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in farblosen, vierseitigen Säulen und Nadeln, ist in kaltem Wasser, wässerigem Aetzammon, Alkalilösungen und Aether fast unlöslich, löslich in 2500 Th. heissem Wasser, schwer löslich in wasserhaltigem Weingeist, in 30 Th. heissem, wasserfreiem Weingeist, in 30—40 Th. Chloroform. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Es bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die in Wasser leichter löslich sind als die Chininsalze. Die wässerige schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht (die Handelswaare fluorescirt gewöhnlich). Aehnlich wie das Chinicin entsteht das Cinchonicin. Es ergiebt, wie schon erwähnt ist, die Thalleiochinreaktion nicht.

Cinchonidin, isomer dem Cinchonin, findet sich in den meisten Chinarinden in Gemeinschaft mit den vorerwähnten Alkaloiden. Es ist Winkler's, Leer's und Hesse's α-Chinidin. Pasteur nannte es Cinchonidin. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in wasserfreien, farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt weniger bitter als Chinin, ist löslich in 2600 Th. kaltem, in halbsoviel kochendem Wasser, 12 Th. 90-proc. Weingeist, 150 Th. Aether, nur sehr wenig in Aetzammon. Seine Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und geben die Thalleiochinreaktion nicht. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht, jedoch pflegt die Handelswaare geringe Fluorescenz zu zeigen. Das neutrale Sulfat ist in 100 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich. Cinchonicin entsteht aus dem Cinchonidin wie aus dem Cinchonin. Cinchonidinsulfat wird auch in den Preislisten mit *Chinidinum sulfuricum II* bezeichnet.

Kerner stellt die Unterschiede der 4 Hauptalkaloïde folgendermassen in übersichtlicher Weise zusammen:

Es drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links, bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate:

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. In Aether sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorat derbe, grosse, wasserhelle Krystalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab.
Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$. In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodat.	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. In Aether am schwersten löslich. Wird aus wässerig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.

Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden krystallinische, leicht verwitternde Hydrate.

Die sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Ammoniak und Chlorwasser keine Grünfärbung. Die freien Basen krystallisiren wasserfrei.

Drehen die Polarisationsebene nach rechts; ihre Tartrate in Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

[1]) S. bei Chin. sulfur. S. 456.

Der Alkaloïdgehalt der Rinden ist ein ausserordentlich schwankender, doch kann man im Allgemeinen sagen, dass die Zweigrinden am ärmsten, die Wurzelrinden am reichsten sind und die Stammrinden in der Mitte zwischen beiden stehen. Die durch den Mossingprocess gewonnenen erneuerten Rinden sind reicher als die ursprüngliche Rinde (1,25% Chinin gegen 2,46% bis 3,87%).

Denis und Marcinelle (1884) fanden bei javanischen Rinden:

		Chinin	Alkaloïde
Wurzelrinden	Succirubra	1,0 Proc.	9,3 Proc.
„	Hasskarliana . . .	1,5 „	6,0 „
„	Officinalis	3,9 „	9,2 „
„	Ledgeriana . . .	4,9 „	7,7 „
Erneuerte Rinden	Succirubra	2,3 „	7,8 „
„ „	Officinalis	3,9 „	6,0 „
„ „	Ledgeriana . . .	6,9 „	8,7 „
Rinde von Schösslingen	Ledgeriana . . .	2,7 „	4,4 „
Stamm- und Astrinden	Succirubra	1,2 „	8,3 „
„ „ „	Hasskarliana . . .	0,9 „	3,3 „
„ „ „	Officinalis	2,7 „	5,0 „
„ „ „	Ledgeriana . . .	5,2 „	6,8 „

Wie man sieht, ist die Succirubra-Rinde bei weitem nicht die gehaltreichste und wird besonders von der Ledgeriana, die bis zu 13,2% Chinin enthält, übertroffen. Der Chiningehalt der Rinde einer und derselben Art ist abhängig: 1. vom Substrate (Boden, Düngung), 2. Beschattung, 3. Seehöhe, 4. Klima, 5. der Regenmenge und Luftströmung, 6. dem Alter des Baumes, 7. den Theilen desselben, 8. dem Grade der Bastardirung, 9. dem Grade der event. Erneuerung der Rinde, 10. der Art der Trocknung. Dazu kommt, dass der Alkaloïdgehalt durch langes Liegen, Feuchtigkeit und Schimmel leidet. Es wird demnach nicht Wunder nehmen, dass die Rinden ein und derselben Sendung erheblich in ihrem Gehalt schwanken können und dass erst die durchschnittliche Analyse, wie oben erwähnt, den wahren Gehalt angiebt. — Der Sitz der Alkaloïde in der Rinde scheint der Inhalt der Parenchymzellen zu sein.

Prüfung. Dieselbe ist eine doppelte, eine pharmakognostische und chemische. Die erstere bezweckt festzustellen, dass es sich überhaupt um eine Chinarinde handelt, wenn schon die makroskopischen Merkmale, welche das Arzneibuch angiebt, im Wesentlichen nur auf die ausdrücklich angeführte Cinchona succirubra passen. Doch wäre nach den Eingangsworten des Artikels eine Rinde, die der Beschreibung nicht genau entsprechen würde, nicht zu verwerfen, sobald sie nur den übrigen Anforderungen genügt. Die weiteren Fingerzeige für die Ausführung der pharmakognostischen Prüfung findet man bei der Beschreibung der Rinden.

Die folgende, die Grahe'sche Chinaprobe, hat den Zweck festzustellen, dass die vorliegende Rinde eine gute Chinarinde ist.

Dieselbe beruht darauf, dass alle Chinarinden, welche Chinin, Cinchonidin oder deren Isomere enthalten, beim Erhitzen im Probirrohre carminrothe Dämpfe entwickeln. Dagegen liefern die Rinden, welche nicht Chinin, Cinchonidin oder deren Isomere enthalten, nur braungefärbte Dämpfe und schliesslich einen braunen Theer. Man giebt in einen trockenen Probircylinder 0,1—0,3 gr sehr kleiner Stückchen der Rinde, so dass sie auf dem Boden desselben sich ansammeln. Indem man dem Cylinder eine horizontale Lage giebt, erhitzt man den Boden, wo die Chinastückchen liegen, mittels einer Weingeistflamme. In den sich entwickelnden Wasserdämpfen verdichtet sich ein carminrother Theer, welcher sich an die Wandung des Cylinders in Tröpfchenform anhängt. Ein gelbrother Theerbeschlag dicht über den Chinastückchen soll fehlen oder darf nur von sehr geringem Umfange sein. Die Stückchen selbst umgiebt ein dunkel braunrother Beschlag. Viele geringwerthigen Chinarinden geben übrigens ein gleiches Resultat.

Die zur Bestimmung des Gesammtgehalts an Alkaloïden vorgeschlagenen Methoden sind sehr zahlreich, sie beruhen darauf, dass entweder die Rinden mit Mineralsäuren extrahirt werden, die Auszüge mit starken Basen versetzt und mit entsprechenden Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform u. s. w. behandelt wer-

den (Säuremethoden z. B. von Hager 1869, 1877, Schacht 1871, de Vrij 1880), oder dass man die Rinden zuerst mit Kalk, Alkalihydrat zur Beseitigung der Gerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure, Farbstoffe, ebenso zur Isolirung der Alkaloïde behandelt und dann mit den erwähnten Extraktionsmitteln in Berührung bringt (Kalkmethoden z. B. von V. d. Burg 1866, Schneider 1870, Schacht 1871, de Vrij 1871, Flückiger 1881), oder dass man endlich ammoniakalische Lösungsmittel, Aether, Alkohol etc. in Anwendung bringt, welche die Alkaloïde aufnehmen, aus welchen Lösungen nach Beseitigung der Lösungsmittel mittels Säuren die Alkaloïde wieder aufgenommen und mit Alkali ausgefällt werden (Ammoniakmethoden z. B. Prollius 1881, de Vrij 1872).

Die vom Arzneibuch aufgenommene Methode ist eine Ammoniakmethode. Sie zerfällt in folgende Theile: 1. Extraktion der Alkaloïde mit Ammoniakflüssigkeit, Weingeist und Aether und Decanthation eines Theiles des Auszuges. 2. Entfernung der leicht flüchtigen Lösungsmittel durch Destillation, natürlich aus dem Wasserbade, unter Zusatz von Salzsäure, um die Alkaloïde nach Entfernung des Alkohol und Aether als Salze in Lösung zu erhalten. 3. Filtration und Ausfällen der Alkaloïde mit Kalilauge. (Um sich von der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit zu überzeugen, ist zu empfehlen, ein mit Phenolphthaleïnlösung getränktes Stück Filtrirpapier einzutauchen und nicht das Reagens einer herausgenommenen Probe hinzuzusetzen.) 4. Auswaschen und Trocknen des bei der vorigen Operation gewonnenen Niederschlages. Bis hierher dient die Prüfung dazu, den Alkaloïdgehalt der Rinde zu ermitteln, insofern man den getrockneten Niederschlag, welcher die wasserfreien Alkaloïde enthält, wägt. Zu diesem Zweck schrieb die Ph. Germ. II. vor, die Alkaloïde soweit zu trocknen, dass sie sich aus dem Filter lösen lassen, die Trocknung in einem Schälchen zu vollenden und dann zu wägen. Rationeller wird man verfahren, wenn man ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter benutzt und die Alkaloïde mit dem Filter trocknet und wägt, aber natürlich bei Feststellung des Resultates das Gewicht des Filters in Abzug bringt. Die Forderung des Arzneibuches ist gegen die Ph. Germ. II., welche 3,5 Proc. Alkaloïde vorschrieb, mit 5 Proc. bedeutend gestiegen. War die erstere als eine mässige zu bezeichnen, so ist das jetzt nicht mehr der Fall und der Apotheker wird bisweilen Mühe haben, probehaltige Rinde zu beschaffen.

Die weiteren vom Arzneibuch angegebenen Proben haben den Zweck, die Anwesenheit von Chinin in der Rinde nachzuweisen. Der mit Chlorwasser und Ammoniakflüssigkeit entstehende schön grüne Körper ist Thalleiochin (es sei daran erinnert, dass Chinidin denselben auch bildet). s. S. 456.

Da es unter Umständen erwünscht sein kann, zur Controle eine zweite Methode der Alkaloïdbestimmung zu benutzen, so geben wir nachstehend eine Kalkmethode, die sich in kürzerer Zeit ausführen lässt: Man rührt die Rinde in Form eines gröblichen oder feinen Pulvers mit der Hälfte ihres Gewichtes Kalkhydrat und mit ammoniakalisch gemachtem Wasser zu einem weichen Brei an und trocknet nach dreistündigem Stehen bei gelinder Wärme (im Wasserbade) aus. Das zu Pulver zerriebene Gemisch wird in ein Deplacirgefäss eingeschichtet, hier mit erwärmtem absoluten Weingeist erschöpft und der Rest des Weingeistes mittels Wasser verdrängt. Aus einem tarirten Glaskolben destillirt man in der Wärme des Wasserbades den Weingeist ab. Der Rückstand enthält die Alkaloïde. Diese werden nun in einer verdünnten Säure gelöst, filtrirt und einer weiteren Untersuchung unterzogen. Will man sie im Filter ansammeln, so löst man sie in der genügenden Menge Salzsäure und der 20—25fachen Menge Wasser, filtrirt, wäscht das Filter genügend nach und fällt mittels Aetznatrons. Man sammelt den Niederschlag im Filter, wäscht aus, giebt ihn in ein tarirtes Glasschälchen und trocknet in einer Wärme von 90—100° C. Der Trockenrückstand repräsentirt die wasserfreien Alkaloïde.

Zur quantitativen Bestimmung des Chinins verfährt man folgendermaassen: 0,5 gr des nach obigen Methoden erhaltenen Alkaloïdgemisches werden in einem Becherglase

mit Hilfe von möglichst wenig verdünnter Essigsäure in 40 ccm Wasser bei gelinder Wärme gelöst, vom Ungelösten in ein tarirtes Becherglas abfiltrirt, das Filter gut nachgewaschen, das Filtrat genau mit verdünnter Natronlauge neutralisirt, von etwaigen Ausscheidungen abfiltrirt und mit 5 ccm einer bei 18° gesättigten Natriumoxalatlösung versetzt. Nachdem auf dem Wasserbade bis auf 10 gr Rückstand eingedampft und eine sich etwa dabei ausscheidende schmierige Masse durch Zusatz von etwa 10 ccm Wasser und Umrühren wieder in Lösung gebracht ist, sammelt man nach mehrstündigem ruhigen Stehen das ausgeschiedene Chininoxalat auf einem Filter, wäscht mit gesättigter Chininoxalatlösung aus, trocknet und wägt, wenn man nicht eine Umkrystallisation vorzieht. Die Vorsicht gebietet, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlag auch vor dem Trocknen zu wägen und für je 1 gr Trocknungsverlust von der erhaltenen Menge trocknen Chininoxalats noch die Correkturzahl 0,00069 gr abzuziehen, da dieser Werth dem hinzugebrachten Oxalate entspricht. Jetzt findet man die Menge vorhanden gewesenen Chinins: 1 gr Chininoxalat = 0,878 gr Chinin.

Sehr einfach und zu empfehlen ist die von der Pharmakopoe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins vorgeschlagene Methode, wonach man die nach Vorschrift des Arzneibuches gewonnenen Alkaloïde mit 15 ccm Aether portionsweise übergiesst, wobei nicht mehr als die Hälfte ungelöst zurückbleiben darf. Der Aether enthält dann Chinin und Chinidin gelöst.

Eine Untersuchung der gekauften Chinarinde ist unter allen Umständen vorzunehmen und ganz besonders bei Ankauf von gepulverter Rinde, die man nur aus sicherster Quelle beziehen sollte, wenn man nicht lieber das Pulvern selbst vornimmt. Von französischen Pharmaceuten ist eine Vermengung des Pulvers der rothen Chinarinde mit Sandelholz beobachtet worden. Ein solches Pulver würde, mit Aether geschüttelt, diesen orangegelb färben.

Anwendung. Als Fiebermittel ist die Chinarinde gegen die aus ihr dargestellten Alkaloïde zurückgetreten. Doch wird sie als stärkendes Mittel in Form von Abkochungen unter Säurezusatz häufig verordnet. Aeusserlich dient sie zu Einstreupulvern, Zahnpulvern, Einspritzungen etc. Neben der Wirkung des Chinins und der anderen Alkaloïde ist der Einfluss der tonisirenden Bestandtheile, Chinagerbsäure etc. wichtig.

Litteratur. Pharmakognosie: Flückiger, Die Chinarinden 1883 und Handbuch der Pharmakognosie. Tschirch: Artikel Chinarinden in der Encyklopädie d. ges. Pharmacie. Beide mit zahlreichen Angaben älterer Litteratur. Chemie: Husemann Hilger, Pflanzenstoffe. H. Meyer, Arch. d. Pharm. 1882.

Cortex Cinnamomi.

Chinesischer Zimmt; Zimmtkassie; Caneel; Cortex Cinnamomi Cassiae; Cortex Cassiae Cinnamomeae; Cortex Cinnamomi chinensis; Cassia lignea der Drogisten; Canelle de Chine; Cassia bark.

Die Rinde in Südchina kultivirter Stämme des *Cinnamomum Cassia* (*C. aromaticum*). Röhren oder Halbröhren von ungefähr ½ m Länge, ½ bis 3 cm Durchmesser und 1 bis 3 mm Dicke, innen braun. Entweder sind die Röhren von bräunlichgrauem, wenig rissigem Korke bedeckt oder beinahe ganz davon entblösst, daher alsdann durchschnittlich nur ungefähr 1 mm dick und von hellbrauner, längsaderiger Oberfläche.

Zimmt muss das ihm eigene Aroma in hohem Grade ohne schleimigen oder herben Beigeschmack darbieten.

Geschichtliches. Die ältesten Nachrichten über den Zimmt stammen aus Aegypten, wo 2000 v. Chr. von einer Droge Khisitholz die Rede ist, die aus dem Lande Punt (Ostspitze von Afrika) geholt wurde. Aus Khisit wurde dann griech.: Gizi, hebr.

Keziah und daraus griech: Kasia. Damit für identisch wird das chinesische Keïschi gehalten. — Die Griechen unterschieden 2 Sorten, von denen Kasia mit unserer Cort. Cinnamomi übereinstimmen soll, während die zweite Sorte Kinnamômon von anderen gewürzhaften Rinden aus China gebildet wird. Bei den arabischen Schriftstellern ist Kasia = Salîtâ und Kinnamomon = Dâr-sînî, dieselben kennen auch schon China als Heimath des Zimmt. Zimmt von Ceylon wird zuerst 1440 von Nicolo Corti erwähnt. — Man glaubte ursprünglich, dass der Zimmt in Sümpfen wachse und nannte ihn daher ein Rohr = canna = Caneel.

Neben der uns geläufigen Form der Droge in Gestalt der abgeschälten Rinde kamen auch die ganzen Zweige in den Handel, die man als Xylocassia, Cassia lignea von der Cassia fistula, fistularis, der abgeschälten Rinde unterschied. Im 13. Jahrhundert wurden die Hülsen der Cassia fistula L. bekannt, die man ebenso nannte und von denen man nun den Zimmt als Cassia vera unterschied. — Zimmtöl wurde schon vor 1544 von Valerius Cordus dargestellt, der auch wusste, dass es schwerer sei als Wasser. 1670 beobachtete Ludovici die Bildung von Krystallen im Zimmöl. (Schumann, Kritische Untersuchungen über die Zimmtländer, Ergänzungsheft 73 zu Petermann's geogr. Mitth. 1883. — Flückiger, Pharmakognosie.)

Abstammung. Die Gattung *Cinnamomum* (Familie der Lauraceae, Abth. der Persoideae-Cinnamomeae) umfasst immergrüne, aromatische Sträucher und Bäume des tropischen und subtropischen Asiens. Die lederigen Blätter sind gegen- oder wechselständig, handförmig-, 3 oder 5 nervig. Der Rand wird von einem Nerven durchzogen. Die kleinen, weissen oder gelben Blüthen bilden end- und achselständige Rispen. Perigonblätter 3 + 3, nur am Grunde wenig trichterförmig verwachsen. 4 Staubblattquirle (2 mit introrsen, einer mit extrorsen Antheren; einer mit Antherenrudimenten, der dritte führt gestielte oder sitzende Drüsen an kurzen Fäden). Die fruchtbaren Antheren sind zweietagig-vierfächerig, vierklappig. Fruchtknoten mit einer hängend-anatropen Samenknospe. Frucht eine Beere mit dünnem Perikarp.

Cinnamomum zeylanicum Breyn. Heimisch in Ceylon, in fast allen Tropen als Strauch kultivirt. Die Zweige cylindrisch, oberwärts stumpf-vierkantig und mit decussirten Paaren kurzgestielter Blätter besetzt. Die Blätter stumpf oder kurz zugespitzt, stark lederig, 3—7 nervig, in der Jugend roth, später oberseits dunkel- oder gelblichgrün, unterseits graugrün. Blüthen weiss, ihr Perigon aussen seidenhaarig. Liefert in zahlreichen Varietäten den Ceylon-Zimmt.

Die Varietät Cinnamomum zeylanicum ε. Cassia Nees liefert die als Cassia lignea, Holzzimmt, Holzkassie und Malabarzimmt bekannte Droge.

Cinnamomum Cassia Blume (nicht zu verwechseln mit der eben genannten Varietät Cinnamomum Cassia Nees). Ansehnlicher Strauch mit zusammengedrückt vierkantigen Zweigen, die nebst den Blattstielen und Blüthenstandszweigen grau- oder gelblich-weichhaarig sind. Die unterwärts an den Zweigen wechselständigen, oberwärts gegenständigen Blätter hängen an 8—16 mm langen, oberseits flachen oder ganz schwach convexen Blattstielen herab. Blätter bis handlang, oberseits glänzend grün und vertieft netzaderig, unterseits bläulich grün und kurz weichhaarig. Blüthen klein, gelblichweiss, seidenhaarig, mit eiförmigen Perigonzipfeln, nach deren Abfall die Perigonbasis eine halbkugelig-kegelförmige, sechskerbige Fruchthülle bildet. Heimisch im südlichen China und Cochinchina, kultivirt in der chinesischen Provinz Kwangsi um Taiwu und in der Provinz Kwangtong um Loting und Lukpo zwischen dem 22. und 23. Breitengrade, ferner auf Java, Sumatra, Ceylon und Malabar. Dieser Baum liefert den chinesischen, offizinellen Zimmt.

Man nahm bisher an, dass auch andere Arten: C. obtusifolium Nees, C. Tamala Nees, C. nitidum Nees, C. iners Reinw., C. Burmanni die Droge liefern, es ist aber durch die Untersuchungen Ford's, der auf Hooker's Veranlassung 1882 eine Expedition in die zimmtliefernden Gegenden Chinas machte, festgestellt, dass nur C. Cassia Blume die Droge liefert. Man lässt in China die Bäume sechs Jahre alt werden, schält dann von März bis Mai die Rinde ab, indem man die etwa 2 cm dicken Zweige bis wenige Zoll von der

Basis abschneidet. Dann befreit man sie von den kleinen Zweigen und Blättern, macht mit einem Messer 2 Längsschnitte und in einer Entfernung von 45 bis 50 cm Querschnitte und löst die Rinde mit einem Hornmesser ab. Dann legt man die noch feuchten Rindenstücke mit der concaven Seite nach unten hin, entfernt die äusseren Partien, lässt dann 24 Stunden trocknen und bindet sie in Bündel von 50 cm Durchmesser zusammen. Nach einer solchen Ernte lässt man dem Baum eine Reihe von Jahren Ruhe. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, ist es nicht die Rinde des Stammes, wie das Arzneibuch angiebt, sondern die der Zweige, welche die Droge liefert.

Der Hauptstapelplatz in China ist Taiwu, der Ausfuhrhafen Canton, in den deutschen Handel gelangt er hauptsächlich über Hamburg und zwar in mit Rohrmatten bedeckten sogen. Gontjes, deren jede eine Anzahl von $^1/_2$ kg schweren, mit Bast verschnürten Bündeln enthält, oder in Kisten.

Handelssorten. 1. Chinesischer Zimmt (s. unten). 2. Ceylon-Zimmt (*Cort. Cinnamomi ceylanici*, Cinnamomum acutum) von C. ceylanicum Breyn (s. oben). Die geschätzteste Sorte. Besteht aus der Rinde dünner Zweige, die, einzeln bis zu 0,7 mm dick, zu Doppelröhren zusammengerollt und diese zu 6—10 in einander gesteckt sind. Leicht zerbrechlich. Die Aussenfläche ist blass gelbbraun, eben, glanzlos, mit zarten, helleren Längsstreifen geadert. Die Innenfläche dunkler, flachwarzig. Querbruch etwas faserig und splitterig.

3. Java-Zimmt von gleicher Abstammung, wie der vorige, etwas dunkler an Farbe und weniger gewürzhaft.

4. Malabar-Zimmt. (Holzkassie, *Cassia lignea*) ursprünglich von C. Ceylanicum Br. var ε-Cassia Nees stammend, ist gegenwärtig ein Gemenge von Zimmtrinden verschiedener Abstammung, von denen ein Theil der obigen Abstammung entsprechen dürfte, ein anderer Theil aus geringeren Stücken von C. Cassia Blume besteht und denen auch Rinden anderer Arten, wie C. pauciflorum Nees, C. Tamala F. N. beigemengt sind. Der aus dem indischen Archipel kommende könnte auch von C. Burmanni Bl. *a*-Chinense stammen. — Kommt meist in $^1/_2$—2 mm dicken Röhren und fast flachen, häufig verbogenen und nach rückwärts gekrümmten Stücken im Handel vor. Nur unvollständig von der Aussenrinde befreit und meist noch mit der Mittelrinde versehen, von aussen matt grau- oder grünlichbraun, rauh, zuweilen querrunzlig, die Innenfläche schmutzigbraun oder zimmtbraun. Hart und spröde, glatt oder kurzfaserig brechend. Geschmack etwas scharf und etwas herbe.

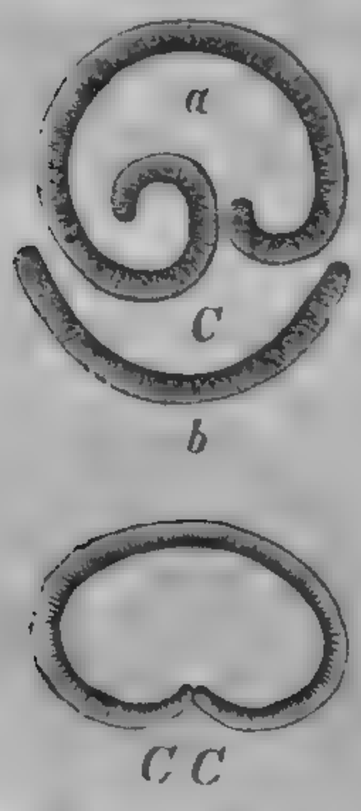


Fig. 108. Querdurchschnittsfläche von Zimmtkassienröhren: a einer Röhre, b eines rinnenförmigen Stückes (Halbröhre der Ph.).

5. Mutterzimmt (*Cortex Malabathri*) von Cinnamomum Tamala Nees. Halbgerollte Röhren, bis 4 mm dick, dunkel rothbraun. Geschmack zimmtartig, hintennach pfefferig, Geruch nach Zimmt und Nelken.

6. Culilawanrinde (bitterer Zimmt, Cort. caryophylloides ruber) ursprünglich von Cinnamomum Culilawan N. ab *E*, bildet ziemlich flache Stücke bis zu 7 mm Durchmesser. Erinnert im Geruch und Geschmack an Zimmt und Gewürznelken. Unter demselben Namen kommen auch die nach Muscatnuss, resp. nach Sassafras riechenden Rinden von C. Sintoc Blume und C. Culilawan Blume vor.

7. Brasilianischer Zimmt, in flachen längsrunzligen Stücken, ist wenig werthvoll.

Hinsichtlich der **Nomenklatur** der Zimmtsorten ist noch folgendes zu bemerken: Es besteht eine sehr grosse Unbestimmtheit in der Anwendung der Bezeichnungen *Cassia vera* und *lignea*. Mit Cassia vera bezeichnete man ursprünglich im Mittelalter den chinesischen Zimmt zum Unterschiede von den Hülsen der Cassia fistula L. Diesen Namen führt der chinesische Zimmt im Drogenhandel hier und da, z. B. in Amsterdam und Rotterdam auch jetzt noch, ausserdem aber wird auch der oben unter 4. beschriebene Malabar-Zimmt, der den Anforderungen des Arzneibuches nicht ent-

spricht und nur als Gewürz zu verwenden ist, so bezeichnet. — Mit Cassia lignea bezeichnete man ursprünglich die in den Handel gelangenden ungeschälten Zimmtzweige, jetzt heisst ebenfalls sowohl der chinesische Zimmt in England und Hamburg so, wie auch der Malabar-Zimmt. Diese Unsicherheit in der Nomenklatur muss den Apotheker veranlassen, beim Einkaufen von Zimmt bei Beurtheilung der Bezeichnungen der Drogistenlisten vorsichtig zu sein.

Beschreibung des chinesischen Zimmt. Der Zimmt bildet meist einfache, einseitig gerollte Röhren oder Halbröhren, die etwa 50 cm lang sind und 0,5—3,0 cm im Durchmesser haben. Sie sind 1—3 mm dick, je nachdem Kork und Mittelrinde mehr oder weniger entfernt sind. Das Arzneibuch lässt eine Waare, die noch mit dem Kork bedeckt ist, ausdrücklich zu, da die Entfernung desselben in China ziemlich nachlässig betrieben wird. Der Kork ist mehr grau, wie bräunlich grau, und wenig rissig. Wo derselbe und die Mittelrinde entfernt ist, hat der Bast eine rothbraune (zimmtbraune) Farbe und ist längsgestreift. Die Innenfläche ist dunkler gefärbt, matt und eben. Der Bruch ist korkartig eben, selten nach innen wenig splitterig. Geruch und Geschmack

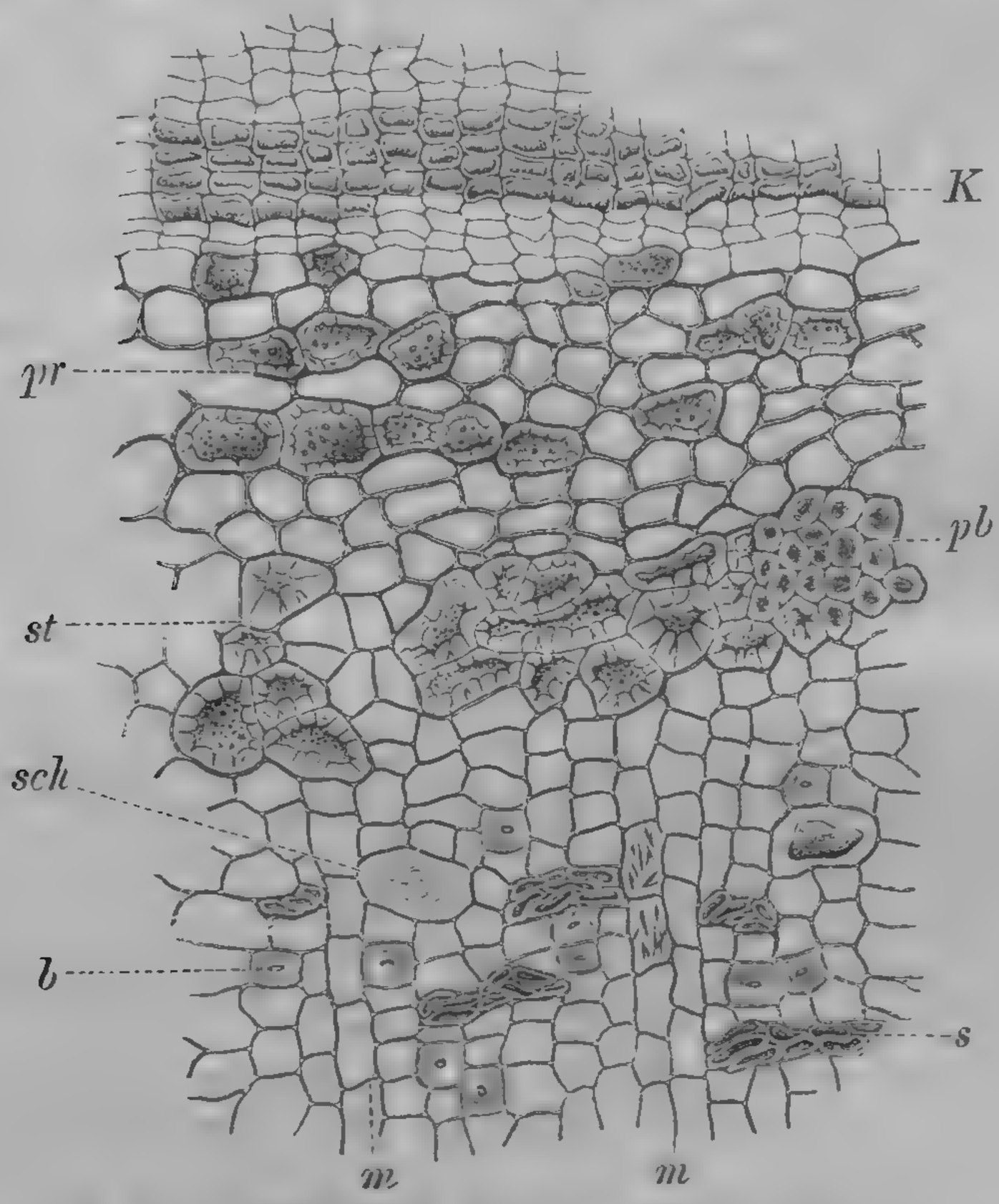


Fig. 109. Querschnitt durch chinesischen Zimmt. 160mal vergr.
K Steinkork, pr Aussenrinde mit Steinzellen, st unterbrochener Sklerenchymring mit dem primären Faserbündel pb, b Bastfasern, sch Schleimzellen, s Siebröhrenstränge, m Markstrahlen (nach Moeller).

charakteristisch gewürzhaft, der letztere zugleich etwas adstringirend und schleimig. Das Arzneibuch verwirft Sorten, deren Geschmack die letzteren beiden Eigenschaften besitzt, indessen wird es kaum einen chinesischen Zimmt geben, der einer feinen Zunge nicht so erscheint.

Auf dem Querschnitt erscheint die Rinde, wenn sie mit Kork bedeckt ist, durch eine helle Zone in einen äusseren und einen inneren, häufig breiteren Theil getrennt.

Der erstere besteht aus dem primären Rindenparenchym, bedeckt von geschichtetem Kork. (Fig. 109.) Der letztere besteht aus mässig abgeflachten, von der Fläche ge-

sehen ziemlich regelmässig polyëdrischen Zellen und auf der Innenseite verdickten, von dunkel rothbrauner Masse erfüllten Zellen. Die Zellen des Parenchym sind etwas dickwandig, wenig tangential gestreckt und wechseln mit kleinen Steinzellengruppen ab. Die Steinzellen sind nur schwach verdickt, häufig auf der Innenseite am stärksten. Ein Steinzellenring, die eben erwähnte helle Zone, trennt die genannten Gewebe vom Bast. Der Ring besteht aus Steinzellen und Gruppen primärer Bastfasern und ist häufig nicht ganz geschlossen. Die primären Bastfasern sind deutlicher geschichtet, als die des Bastes. Oft ist der Steinzellenring nicht geschlossen, sondern lässt Lücken, die aus unverdickten Parenchymzellen bestehen, zwischen sich. Seine Steinzellen sind im Durchschnitt stärker verdickt, als die der primären Rinde. — Der Bast, aus dem geschälter Zimmt allein besteht, zeigt: 1) die Rindenstrahlen (Markstrahlen). Ihre Zellen sind unverdickt, etwas radial gestreckt. Sie sind höchstens dreireihig. 2) das Bastparenchym, dessen Zellen kleiner und dünnwandiger als die der primären Rinde sind. Sie sind in der Richtung der Axe gestreckt und, wo sie grössere Gruppen bilden, radial gereiht. Im Parenchym sind regellos einzeln oder in kleinen Gruppen zerstreut 3) die Bastfasern. Sie sind etwas kürzer als die erwähnten primären Fasern, etwa 0,6 mm lang, spindelförmig, meist stumpfspitzig, auf dem Querschnitt breit gerundet rechteckig, von sehr engem Lumen, ohne Poren. 4) Die Siebröhren. Sie kommen meist in tangential gestreckten Bündeln vor. Man erkennt sie leicht an den weichen, geschlängelten, meist zusammengefallenen Membranen. Im Längsschnitt sieht man, dass die Querplatten callös verdickt sind. 5) Schleimzellen mit geschichtetem Inhalt. Sie sind von ansehnlicher Grösse, aber gering an Zahl. Die Zellen des Parenchym sind mit Stärke erfüllt, deren Körner meist zusammengesetzt sind, die Theilkörnchen zeigen einen deutlichen Kern; sie sind meist 0,008, selten 0,020 μ und darüber gross. Löst man die Stärke mit Kalilauge weg, so erkennt man winzige Krystalle von Kalkoxalat. Ausserdem lässt sich Gerbsäure nachweisen.

Der wichtigste Bestandtheil des Zimmts ist das ätherische Oel. Dasselbe ist aber in der trocknen Rinde nicht in eigenen Secretzellen enthalten, weshalb man annahm, dasselbe sei unter den übrigen Zellinhalt gemengt. Neuerdings hat nun Molisch (Grundr. d. Histochemie etc. 1891) durch Untersuchung lebenden Materiales nachgewiesen, dass sich ursprünglich in der frischen Rinde ätherisches Oel, welches aber mit dem Zimmtöl nicht ganz identisch ist, in eigenen Secretzellen findet, allmählich findet eine Umwandlung des Oeles statt und es resultirt schliesslich in den betr. Zellen ein Weichharzklumpen, der den Bildungsherd und das Hauptreservoir des Zimmtöles repräsentirt.

Bestandtheile. Der Zimmt enthält nach Koenig: 14,28 Proc. Wasser, 3,62 Proc. Stickstoffsubstanz, 1,15 Proc. ätherisches Oel, 2,24 Proc. Fett, 52,58 Proc. sonstige stickstofffreie Stoffe, 17,74 Proc. Holzfaser und 2,48 Proc. Asche.

Der Gehalt an ätherischem Oel schwankt zwischen 1,89—1,93 Proc. (Hanausek), 2,2 Proc. (Heraeus). Hanausek fand 8—12 Proc. Harz, 4 Proc. Amylum, 8,5 Proc. Schleim. Ueber die Menge der Asche sind die Angaben sehr verschieden, sie schwanken von 1—7 Proc. Auffallend ist der grosse Mangangehalt der Asche, derselbe beträgt nach Hehner (1880) 5,11 Proc. (Manganoxyduloxyd). Ueber das ätherische Oel s. *Ol. Cinnamomi.*

Prüfung. Das Arzneibuch giebt keine besonderen Prüfungsmethoden an, da die Erkennung eines guten Zimmts im unzerkleinerten Zustand leicht ist. Gepulvert ist er Verfälschungen sehr allgemein ausgesetzt, ja man kann wohl sagen, dass im Handel ein Zimmtpulver zu Genusszwecken ganz rein kaum vorkommt. Der Apotheker wird daher seinen Zimmt selbst pulvern oder das Pulver nur aus den sichersten Quellen beziehen. Die Nachweisung der Verfälschung eines solchen Pulvers ist oft ausserordentlich schwer, und unmöglich, wenn das Pulver mit solchem von minderwerthigem Zimmt (z. B. Malabarzimmt) vermengt ist. Oft wird der Zimmt mit solchem gemengt, dem ein Theil seines Oeles durch Destillation mit Wasser entzogen ist. In solchem Falle sind die Stärkekörnchen verkleistert. Für den Zimmt sind die Stärkekörnchen, die Bastfasern, die einseitig verdickten Steinzellen und die kleineren Nadeln von Kalkoxalat, die aber nur bei sorgfältigem Suchen aufgefunden werden, charakteristisch (Fig. 110).

Da es vorkommt, dass der Apotheker in die Lage versetzt wird, ein sachverständiges Urtheil über die Beschaffenheit eines Zimmtpulvers abzugeben, so sind einige Be-

merkungen über die **Verfälschungen des Zimmtpulvers und ihre Nachweisung** nicht überflüssig. Die schlimmste, aber gar nicht so selten vorkommende Verfälschung ist, dass das Pulver gar keinen Zimmt enthält, sondern aus fremdem Holz und Rindenpulver besteht. Von Holz ist das braune Holz der Cigarrenkisten, von einer Cedrela stammend, besonders beliebt. Es besitzt weite, kurzgliederige Gefässe mit sechseckig behöften Tüpfeln, ästige Holzfasern und klinorhombische Einzelkrystalle von Kalkoxalat. Schwieriger ist die Nachweisung von Rinden, da der Zimmt ja selbst eine solche ist. Man wird ganz genau darauf zu achten haben, ob z. B. anders gestaltete Bastzellen und Krystalle aufzufinden sind, als die aus dem Zimmt bekannten. Mandelkleie soll dem Zimmt zugesetzt werden, um ein zu starkes Stäuben beim Stossen zu vermeiden (cf. Artikel: *Amygdalae*). Gepulverte Oelkuchen, besonders von Mohnsamen, sind unter allen Umständen mikroskopisch leicht zu erkennen, da die dieselben zusammensetzenden Gewebe, weil einem Samen angehörig, ganz andere wie die des Zimmts sind. (cf. Real-Encyklop. der ges. Pharm. VII, 402. Moeller, Mikroskopie d. Nahrungsmittel.) Gepulvertes Gebäck, Mehl, Stärkemehl, Eichelmehl sind sämmtlich durch ihre Stärkekörner charakterisirt. Dieselben kommen auch in gepulverter Backwaare noch so reichlich vor, dass sie leicht aufzufinden sind. Letztere ist

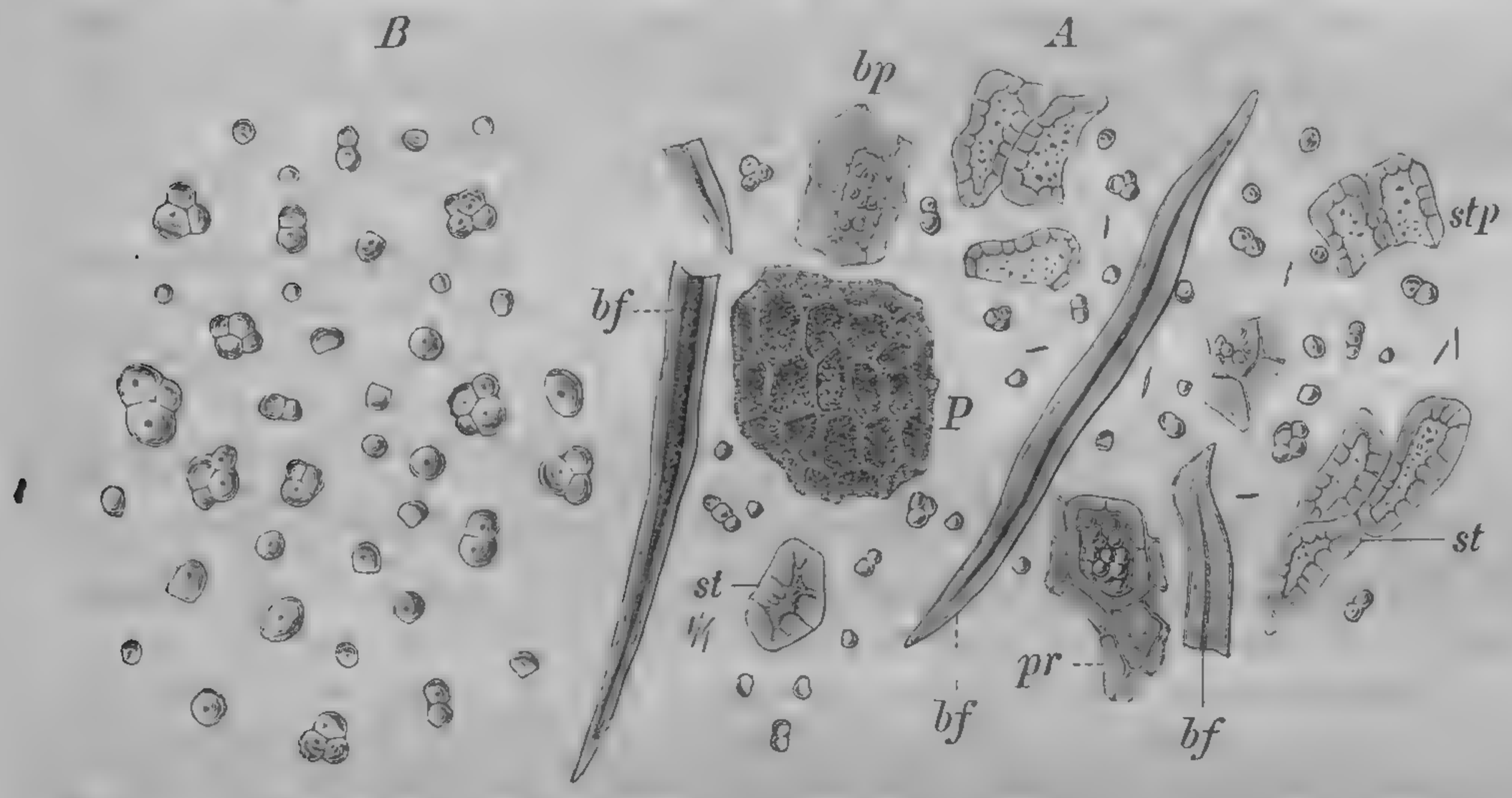


Fig. 110. A Bestandtheile des Zimmtpulvers, bf Bastfasern, st Steinzellen des Ringes, stp Steinzellen der Aussenrinde, pr Parenchym der Aussenrinde, bp Bastparenchym. P Steinkork in der Flächenansicht, 160mal vergr. B Stärkekörner, 600mal vergrössert.

auch durch das Aufquellen in Wasser leicht nachzuweisen. Bezüglich der übrigen Stärkemehle sei auf die bei *Amylum* gegebene Tabelle verwiesen und hinzugefügt, dass die Stärkekörner der Eichel viel grösser wie die des Zimmts sind. Eine Unterschiebung des Ceylonzimmts für chinesischen Zimmt ist wohl nicht anzunehmen, da der erstere viel theurer ist und auch gepulvert im Handel selten vorkommt. Im reinem Zustande würde er schon durch den abweichenden Geruch und Geschmack sofort zu erkennen sein. Uebrigens sind seine Bastfasern sehr viel dünner, als im chinesischen Zimmt (0,02 mm gegen 0,035), die Zellen des Steinzellenringes stärker verdickt und die Stärkekörnchen kleiner, und endlich fehlen ihm einseitig verdickte Korkzellen.

Aufbewahrung und Dispensation. Der Zimmt des Handels ist gewöhnlich so trocken, dass er sich leicht in ein Pulver verwandeln lässt. Sollte ein Austrocknen doch nöthig sein, so hat das nur kurze Zeit an einem mässig warmen, trockenen Orte zu geschehen, da der Zimmt leicht sein ätherisches Oel verliert. Da er nie unzerkleinert dispensirt wird, ist es räthlich, ihn in Form feiner Species in Glasgefässen vorräthig zu halten.

Anwendung. Der Zimmt ist ein gewürzhaftes Stomachicum und Carminativum. Man benutzt ihn selten in Substanz zu Theegemischen oder als Infusum, reichlicher in Form einer Tinctur und eines Sirups. Daneben findet er als angenehmes Geschmackscorrigens reichlich Verwendung.

Cortex Citri Fructus.

Citronenschale; Limonenschale; Cortex Limonis; Ecorce ou zeste de citron ou de limon; Lemon peel.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von *Citrus Limonum*, in Spiralbändern abgeschält und getrocknet. Unter der höckerig grubigen, bräunlichgelben Oberfläche liegen sehr zahlreiche Oelräume und ein weisses Gewebe von geringer Mächtigkeit. Citronenschalen sind aromatisch und bitterlich.

Geschichtliches. Die Urheimath des Limonenbaumes scheint im südlichen Himalaya (Sikkim und Kumaon) zu suchen zu sein. Für seine Verbreitung haben ebenso wie bei dem Pomeranzenbaume (vgl. *Cort. Aurantii fructus*) Araber und Kreuzfahrer gesorgt. — Die älteste Bezeichnung für die Frucht, die Limonen, ist im Sanskrit Nimbuka, woraus das arabische Limun und daraus die europäischen Namen entstanden sind. Valerius Cordus (16. Jahrh.) verordnete bereits die Frucht.

Die Citrone (s. bei Abstammung) ist viel länger im Abendlande bekannt als die Pomeranze, sie wurde bereits von den Römern kultivirt.

Abstammung. Die Limone oder Citrone des Handels stammt von Citrus Limonum Risso (Citrus medica var. *β.* L.), wahrscheinlich einer Form des echten Citronenbaumes (Citrus medica Risso. Citrus medica var. *α.* L.).

Es sind also beide Früchte auseinander zu halten; von der Limone stammt die zu beschreibende Droge, wogegen die „echte Citrone“ über 1 Kilo schwer wird und eine sehr dicke Schale besitzt, die man mit Zucker zu dem bekannten „*Citronat*“ einkocht.

Der Citronenbaum ist der „Cédratier“ der Franzosen, wogegen sie den Limonenbaum als „Limonier“ oder „Citronnier“ bezeichnen.

Beschreibung. Die Limone ist hellgelb, eiförmig, meist am Scheitel, seltener auch am Grunde mit einem zitzenförmigen Fortsatz versehen. Die unebene zähe Schale ist dünn, das fest daran haftende, saftige Fruchtfleisch von saurem Geschmack und einem Geruch, der von demjenigen der Schale abweicht. Auf dem Querschnitt zeigt die Frucht 10—12 Fächer mit je 2—3 Samen.

Zum pharmazeutischen Gebrauch gelangt die in 2 mm dicken Spiralbändern abgeschälte Schale. Auf ihrer auch nach dem Trocknen runzeligen, braungelben Oberfläche treten die Oelräume stärker hervor und sind auch auf der Unterseite bemerklich. Beim Einweichen in Wasser schwillt sie auf das Doppelte auf. — Es kommt auch eine Sorte im Handel vor, die nicht in Spiralbändern abgeschält, sondern nach Art der Pomeranzenschalen abgetrennt ist. Es würde diese Sorte dem Wortlaut des Arzneibuches nicht entsprechen.

Bestandtheile. Der wichtigste Bestandtheil ist das ätherische Oel, *Ol. Citri* (s. dort). Ausserdem enthalten sie etwas Hesperidin und Gerbstoff. Die Asche beträgt 3,55 Proc.

Aufbewahrung. Man bewahrt die Citronenschalen am besten in feiner Speciesform in gut verschlossenen Gefässen und nicht über zwei Jahre auf. Wo sie im Handverkauf vorkommen, werden immer die unzerkleinerten Bänder verlangt.

Anwendung. Hier und da als Geschmackscorrigens. Sie ist ein Bestandtheil des *Spiritus Melissae compositus.* — Wenn die Verfasser des Arzneibuches sich hätten entschliessen können, bei Liq. Kal. arsenicosi zu der alten einfachen Vorschrift zurückzukehren, würde man die Citronenschalen und den Karmelitergeist der wohlverdienten Ruhe in der Rumpelkammer haben überlassen können.

Cortex Condurango.

Condurangorinde; Cundurango; Ecorce de Condurango; Condurango bark.

Die muthmasslich von *Gonolobus Cundurango* gelieferte Rinde, welche ungefähr 1 dm lange und 1 bis 7 mm dicke verbogene Röhren oder rinnenförmige Stücke darstellt. Ihre bräunliche oder braungraue Oberfläche ist längsrunzelig und höckerig, die Innenfläche hellgrau, derb längsstreifig. Der Querschnitt zeigt unter dem dünnen, braunen Korke ein gleichmässiges, weissliches, schlängelig-strahliges Gewebe mit grossen, braunen Steinzellen und reichlichen Mengen Stärkemehl. Die Rinde ist leicht schneidbar; aus ihrem körnigen Bruche ragen vereinzelte Fasern hervor. Der Geruch der Rinde ist eigenthümlich, schwach aromatisch, der Geschmack bitterlich, schwach kratzend.

Der kalt bereitete, klare, wässerige Auszug (1 = 5) der Rinde trübt sich stark beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder klar.

Geschichtliches. Mit dem Namen Condurango oder Cundurango (angu in der Quichuasprache eine „Schlingpflanze“) bezeichnet die Volksmedicin in der nördlichen Hälfte Südamerikas verschiedene Pflanzen, die gegen Schlangenbiss, sowie gegen krebsartige und syphilitische Krankheiten im Gebrauch sind. — Condurango ist seit 1870 oder 1871 durch die Aerzte Caesares und Eguiguren in Loja und Antisell in Washington bekannt geworden, wo es zuerst als Radikalmittel gegen Krebs angepriesen wurde. Da es sich zeigte, dass das Mittel diese Wirkung nicht besass, oder wenigstens lange nicht in dem Maasse besass, wie die Reklame behauptet hatte, so kam die Droge bald in Misskredit. Dazu kam, dass Anfangs verschiedene Drogen, die in Amerika Condurango heissen, die aber theilweise sich wirkungslos zeigten, theilweise sehr heftige anderweitige, nicht beabsichtigte Wirkungen hatten, in den Handel kamen. Allmählich lernte man die beste Condurangorinde kennen, die sich dann in den Arzneischatz einbürgerte. — Um die Erkennung des chemisch wirksamen Theiles hat sich Vulpius verdient gemacht.

Handelssorten. Die Kenntniss der verschiedenen Sorten liegt noch ziemlich im Argen, zumal noch hin und wieder neue Sorten auftauchen. Einigermassen präcisirt sind die folgenden:

1. Condurango von Ecuador, die offizinelle Droge, wahrscheinlich von Gonolobus Cundurango Triana.

2. Condurango von Neu-Granada, nach Triana von Macroscepis Trianae Decaisne (Asclepiadeae—Cynancheae) stammend.

3. Condurango aus Huancabamba oder Condurango blanco, heimisch in den westlichen Cordilleren von Ecuador, von Marsdenia Condurango Reichenbach (Asclepiadeae—Marsdenieae) stammend. Dicht behaarte Stengel von der Grösse eines Taubenkieles. Die Pflanze heisst auch Bejuco de perro (bejúco, span. Liane, perro Hund) und Mataperro (matár tödten), weil man mit dem Aufguss derselben Hunde tödtet. Die beiden spanischen Namen, besonders der letzte, werden auch der offizinellen Droge beigelegt.

4. Condurango von Guayaquil von unbekannter Abstammung. Holzige Zweige, die mit Rinde bedeckt sind, welche letztere in ihrem Bau der offizinellen Droge sehr ähnlich ist, also ihr auch botanisch wahrscheinlich sehr nahe steht.

5. Condurango von Mexico, 1. Sorte, besteht aus kurzgeschnittenen Stücken aufgespaltener, dünner Stengel, die sehr zusammengetrocknet sind und in der Mittelrinde grosse Raphidenzellen zeigen.

6. Condurango von Mexico, 2. Sorte, bis 40 cm lange Stücke eines Rhizoms, mit sehr starker Korkbildung, angenehm nach Raute riechend. Von einer Aristolochia abstammend. (Für 1, 2, 3 Flückiger, Pharmakognosie; 4, 5, 6 Chemikerzeitung 1887.)

7. Als Condurango werden auch die Blätter und Stengel von Mikania Guaco Humb. (Compositae), die sonst Guaco heissen, bezeichnet.

Mit dem Namen Guaco werden in Mittel- und dem nördlichen Südamerika ebenfalls verschiedene Pflanzen bezeichnet, die als Gegengift und Heilmittel gegen Krebs dienen. Dahin gehören ausser Mikania- besonders Aristolochia-Arten und es ist interessant, dass Guaco und Condurango (cf. No. 6 u. 7) sich bis zu einem gewissen Grade decken.

Fig. 111. Gonolobus viridiflorus R. et Sch. (nach Koehler).

Abstammung und Beschreibung der offizinellen Droge. Gonolobus Condurango Triana (Asclepiadeae — Gonolobeae), eine an Baumstämmen emporklimmende Liane, deren biegsamer Stamm bis zu 10 cm Durchm. erreicht. Die herzförmigen, ganzrandigen Blätter sind oft 15 cm lang und 12 cm breit. Blüthen, Früchte und Samen zeigen die in der Familie der Asclepiadeen gewöhnlichen Formen. Aus der lebenden Rinde tritt reichlich Milchsaft aus bei Verwundungen. Die Eingeborenen unterscheiden eine gelbe und weisse Sorte. Heimisch im Grenzgebiete zwischen Ecuador und Peru an den Westabhängen der Cordilleren.

Da eine Abbildung von Gonolobus Condurango nicht zu beschaffen gewesen ist, geben wir obenstehend eine solche des nahe verwandten G. viridiflorus Roem. et

Sch., der in seiner Heimath ebenfalls als Heilmittel und zur Bereitung von Pfeilgift dient (Fig. 111).

Wie aus dem Texte des Arzneibuchs hervorgeht, ist die Ableitung der Droge noch nicht als völlig sichergestellt zu betrachten.

Die Condurangorinde bildet meist bis 10, aber auch bis 15 cm lange, röhren- oder rinnenförmige Stücke, die bis 7 mm, meist 3—4 mm dick sind. Sie sind häufig etwas verbogen. Die Aussenseite zeigt einen dünnen, graubraunen Kork; wo derselbe abgesprungen ist, kommt eine hellere, graugelbe Farbe zum Vorschein. Oft ist die Aussenseite mit weisslichen Fleckchen bedeckt. Die Innenseite ist schmutzig gelbgrau, längsstreifig. Bricht man eine Rinde durch, so ragen aus der ebenen Fläche in der äusseren Hälfte der Rinde einzelne lange Fasern hervor. — Den Querschnitt studirt man auf einem Stück, das man eine Zeit lang in Wasser eingeweicht hat. Man erkennt dann unter der Lupe, dass die Farbe von aussen nach innen heller wird. Im ersten äussersten Viertel des Querschnitts sieht man kleine dunklere Punkte, die Faserbündel, die auf dem Querbruch herausragen, sie bilden meist eine einfache Reihe. Ungefähr in der Mitte des Querschnitts erkennt man eine Zone dunkelgelber Punkte. Die innere Hälfte erscheint fein gestreift. Schon dieses Lupenbild ist sehr charakteristisch. Die frische Rinde soll aromatisch und bitter schmecken, was an der trockenen Droge wenig hervortritt; der Geruch ist ganz schwach pfefferartig.

Betrachtet man einen Querschnitt, den man passend einige Zeit hat in concentrirter Chloralhydratlösung liegen lassen, um ihn aufzuhellen, so wird folgender Bau der Rinde deutlich (Fig. 112). Das Periderm, welches aus einer subepidermalen Schicht hervorgeht, besteht aus etwa 15 Lagen zartwandiger, braungefärbter Korkzellen. Darunter liegt, besonders deutlich bei jüngeren Rinden, ein Collenchym, dessen Zellen Einzeln- und Zwillingskrystalle von Kalkoxalat und oft noch Chlorophyll führen. Die Mittelrinde hat grosse Oxalatdrusen und derbwandige, sehr lange Milchsaftschläuche. In dieser Schicht liegen Gruppen stark verdickter primärer Bastfasern, die der secundären Rinde, dem Baste, völlig fehlen. Weiter nach innen, an der Grenze des Bastes, liegen Gruppen grosser, stark verdickter, fein geschichteter, poröser Steinzellen, die sich auch zuweilen im Bast selbst finden. Der letztere besteht aus sehr schmalen Bast- und 1- bis 2reihigen Markstrahlen. Die Baststrahlen haben wie die Mittelrinde Milchsaftschläuche und nicht zusammengefallene Siebröhren.

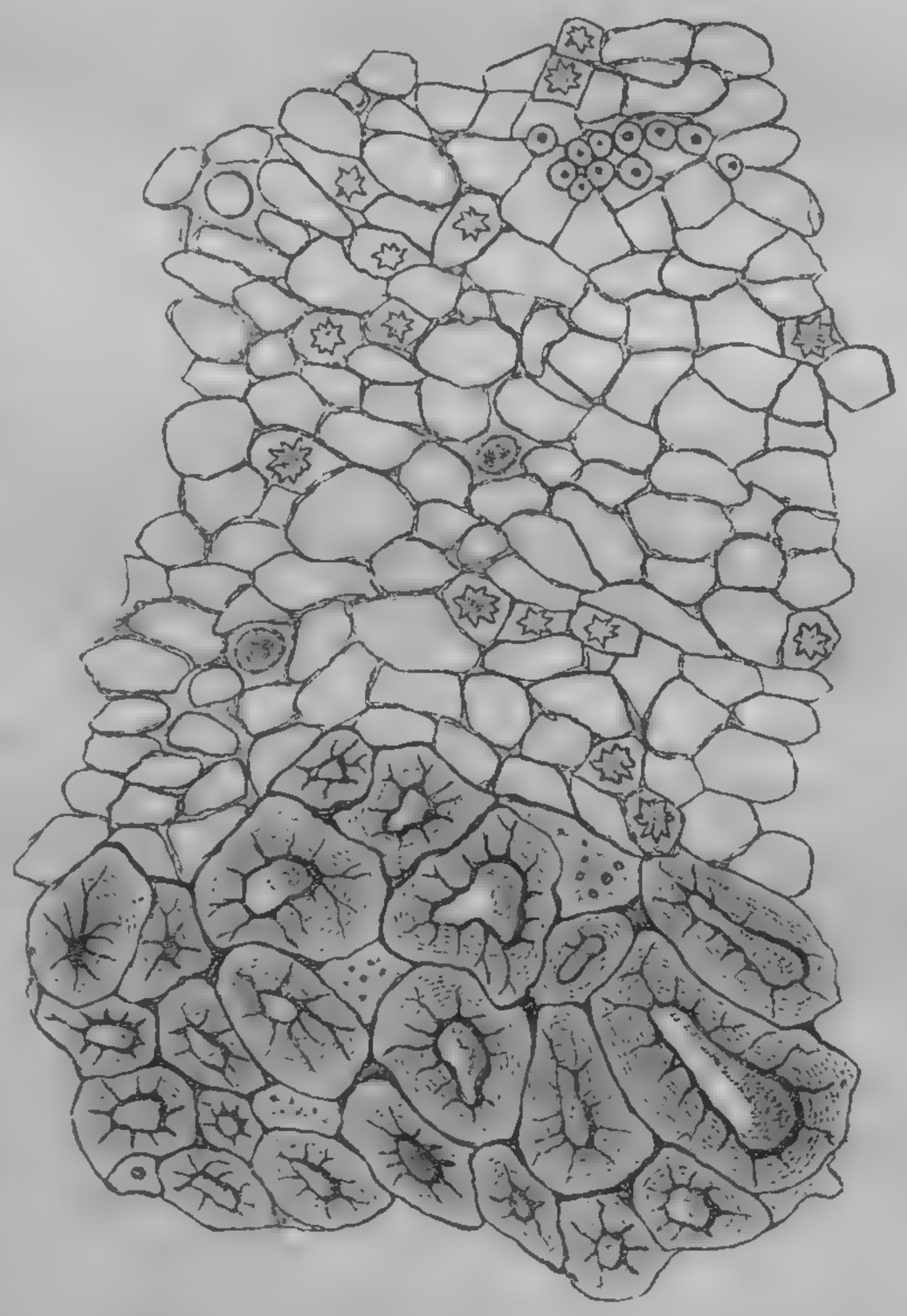


Fig. 112. Querschnitt durch die Mittelrinde von Cortex Condurango.

Bestandtheile. Dieselben sind noch wenig erforscht. Antisell (1871) erhielt weder ein Alkaloïd, noch ein ätherisches Oel. Flückiger (1882) fand geringe Mengen eines Bitterstoffs und eines Alkaloïds, beide amorph. Schroff und Schmiedeberg (1872) fanden ein strychninartiges Alkaloïd. Vulpius

(1885) fand ein Glycosid Condurangin, welches dem Vincetoxin sehr ähnlich, ja vielleicht mit ihm identisch ist, das aber auch durch verschiedene allgemeine Alkaloïdreagentien gefällt wird. Nach Hager enthält die Rinde annähernd: 0,4% eines glycosidischen Bitterstoffs, 15% Stärkemehl, 9% Gummi und Schleimstoff, 11% fast farbloses Harz, 3—4% Gerbstoff, 0,9% Fettsubstanz, 10—11% graue Asche, die sehr kalkreich ist und Sulfat, aber nur eine Spur oder kein Chlorid enthält. Flückiger und Vulpius erhielten 12% Asche und letzterer in derselben etwas Mangan.

Anwendung. Wie Eingangs erwähnt, wurde die Condurangorinde als Specificum gegen Krebs empfohlen. Man weiss jetzt, dass sie diese Heilkraft nicht besitzt, wohl aber im Stande ist, einige Symptome zu mildern. Ganz besonders soll sich bei consequentem Gebrauch das Allgemeinbefinden, der Appetit und die Verdauung heben.

Man wendet die Rinde am besten in Form eines Macerationsdekokts an, wobei aber strengstens zu beobachten ist, dass man erst nach völligem Erkalten abpresst resp. durchseiht. Vulpius hat nämlich beobachtet, dass Condurangin nur in kaltem Wasser völlig löslich ist und in heissem wieder ausfällt. Das Arzneibuch hat diese Eigenschaft zur Prüfung der Rinde verwerthet. Daneben wird die Rinde als Fluidextrakt, Tinktur und Wein angewendet. Letzteren, der von den Patienten gern genommen wird, stellt man durch 8tägige Maceration von 1 Th. fein geschnittener Rinde in 10 Th. Xeres, Abpressen und Filtriren dar.

Cortex Frangulae.

Faulbaumrinde; Cortex Alni nigrae; Cortex Avorni; Pulverholz oder **Zapfenholzrinde; Ecorce d'aune; Ecorce de bourdaine noir; Black alder bark; Dog wood.**

Von *Rhamnus Frangula*. Bis 3 dm lange und 1,5 mm dicke Röhren von mattbräunlicher bis grauer, mit zahlreichen, weisslichen Korkwarzen besprengter Oberfläche, innen heller oder dunkler braun, auf dem Bruche gelb und faserig. Die Rinde ist von schwachem Geruche und von schleimigem, etwas süsslichem und bitterlichem Geschmacke; in Kalkwasser gelegt, färbt sie sich auf der Innenseite schön roth. Der gelbröthliche oder bräunliche Aufguss der Faulbaumrinde wird durch Eisenchloridlösung tiefbraun gefärbt.

Geschichtliches. Die Faulbaumrinde wurde in Italien bereits im Anfange des 14. Jahrhunderts benutzt und als Avornusrinde bezeichnet. Niederländische Aerzte verordneten sie im 16. Jahrhundert, so Dodonaeus, Leibarzt Maximilians II. und Rudolfs II. Ihre Anwendung in Deutschland ist während des früheren Mittelalters nicht sicher erwiesen, nur die heilige Hildegard erwähnt „Folbaum“, spricht ihm aber keine Wirkung zu.

Allgemein wurde die Anwendung erst durch Gumprecht in Hamburg 1843, nachdem Aerzte des 17. und 18. Jahrhunderts sie empfohlen und unter verschiedenen Namen, wie Rhabarberum plebejorum, Alnus nigra baccifera und mit Bezug auf die frische Rinde Arbor foetida beschrieben hatten.

Apotheker Selle stellte zuerst in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts die brechenerregende Wirkung frischer Rinde fest.

Abstammung. Die offizinelle Rinde ist diejenige der Zweige und der Stämme jüngerer Exemplare von Rhamnus Frangula L., des Faulbaums, unter welch letzterem Namen auch die Traubenkirsche, Prunus padus L. verstanden wird.

Erstere, zu den Rhamnaceen gehörige Pflanze, kommt durch fast ganz Europa vor, erstreckt sich bis nach Nordafrika und Mittelasien, und findet erst mit der Region des Polarkreises ihre nördlichste Grenze.

Der bis zu 6 Meter hohe Strauch wächst an feuchten Stellen, hat unscheinbare zweigeschlechtige, perigynische grünliche Blüthen mit 4-, selten 5spaltigem Kelch, 4—5 Kronblättern und Staubblättern. Die Steinfrucht ist Anfangs roth, dann schwarz. Die Blätter sind elliptisch, ganzrandig oder schwach wellig ausgerandet, an wechselständigen, dornlosen Zweigen.

Die **Handelswaare** wird als Abfall bei der Gewinnung des zur Pulverfabrikation dienenden Holzes gewonnen, und ist hieraus der billige Preis zu erklären.

Beschreibung. Die offizinelle Rinde bildet fusslange, 1,5 cm dicke, eingerollte Stücke, die von einem graubräunlichen oder grauschwärzlichen dünnen Korke bedeckt sind, welcher jedoch oft durch helle Partien unterbrochen und daher hellgraufleckig erscheint. Die bräunliche Farbe findet sich mehr bei jüngeren, die schwärzlichen Töne bei älteren Rinden. Die Aussenseite der Rinde enthält in der Regel zahlreiche Korkwärzchen (Lenticellen), die am deutlichsten

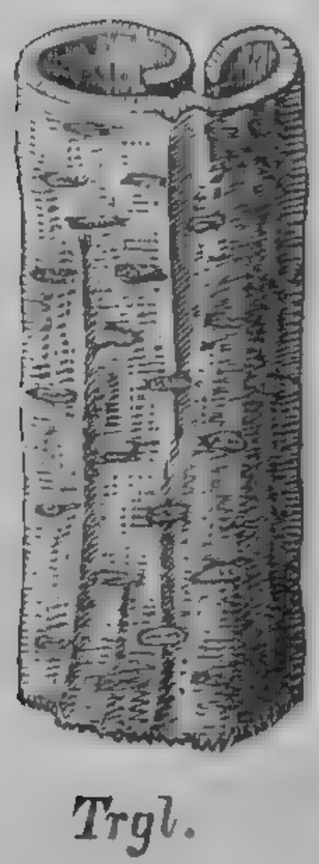


Fig. 113.
Rinde von Rhamnus Frangula L.

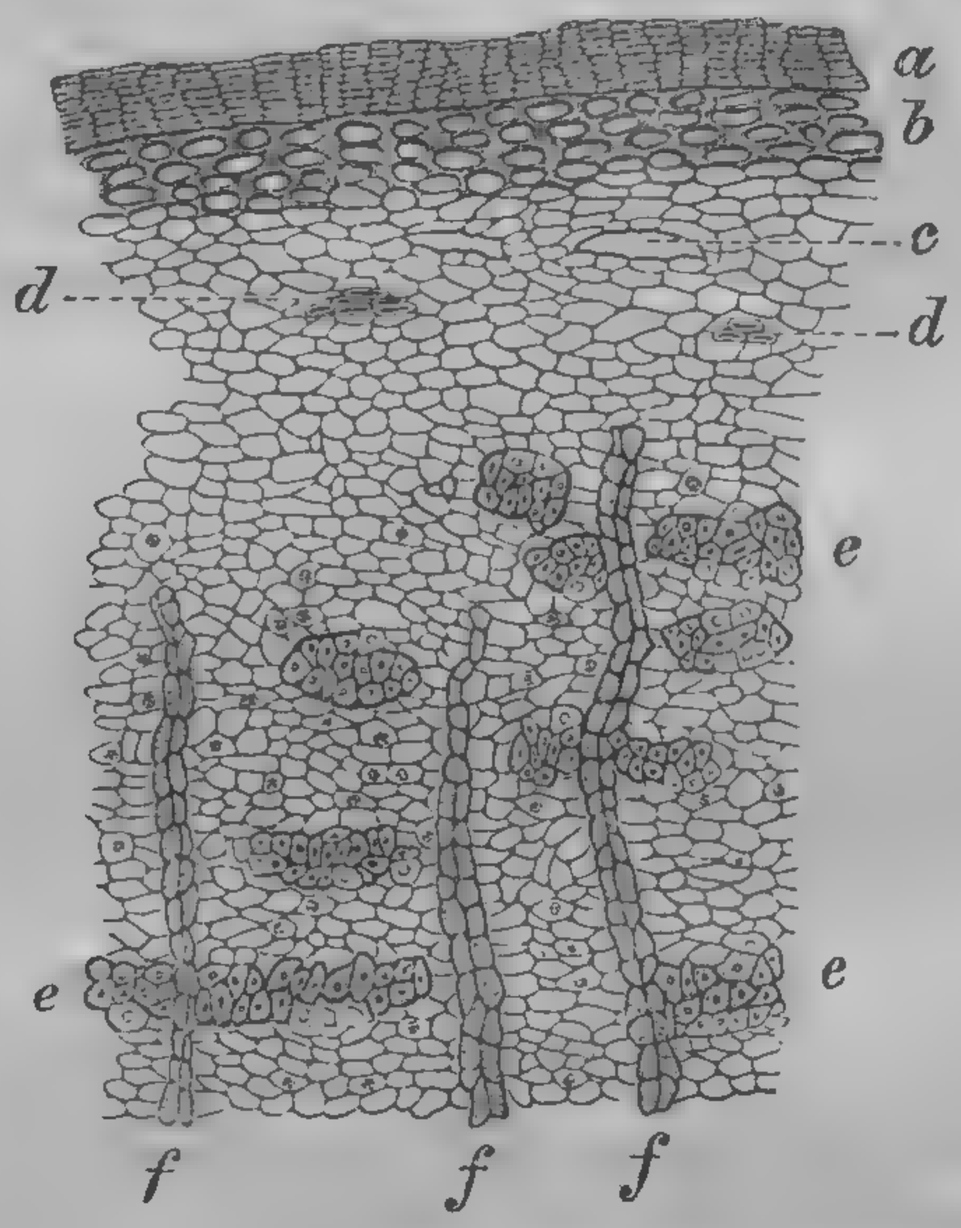


Fig. 114. Querschnitt durch Cort. Frangulae. a Kork, b Collenchym, c Schleimführende Intercellularräume, d primäre Bastfasern, e Gruppen secundärer Bastfasern, von Krystallzellen (Kammerfasern) umgebend, f Markstrahlen.

und zahlreichsten an jungen Rinden auftreten. Auch nur an diesen sind dieselben, wie vom Arzneibuch angegeben, weisslich. An älteren Rinden bilden sie, der dunklen Grundfarbe der Rinde gegenüber, hellere Querlinien, deren Länge mehrfach ihre Dicke übertrifft. An den ältesten Stücken fehlen sie ganz und ist ausserdem die Korkschicht mehr oder weniger stark längsgrobrunzelig. (Fig. 113.)

Beim Abschaben der Korkschicht zeigt die Rinde eine schön carmoisinrothe Farbe, die von dem in den Peridermzellen enthaltenen Farbstoff herrührt. Unter dieser Schicht liegt das mattgrünliche Rindenparenchym.

Die Innenseite der Rinde ist bei alten Stücken braunroth, bei jungen gelbbraun oder fast citronengelb.

Der Bruch ist kurzfaserig und zeigt die gelben, kurzen Bastfasern der Innenrinde.

Der Geschmack der getrockneten Rinde ist nur schwach bitterlich, der Geruch ebenfalls schwach und eigenthümlich. Die frische Rinde dagegen schmeckt widerlich und erregt Uebelkeit.

Mit Kalkwasser und der Lösung anderer Alkalien übergossen, färbt sich die Rinde schön roth, was auf der Einwirkung der Reagentien auf den hauptsächlich in den Markstrahlen enthaltenen gelben Farbstoff beruht.

Uebrigens kommt diese vom Arzneibuch angeführte Farbenreaktion auch anderen Rhamnaceen zu, so der Rinde von Rhamnus cathartica und derjenigen von Cascara sagrada.

Die Abkochung giebt mit Eisensalzen eine tiefbraune Färbung im Gegensatz zu den Alnusarten, die schwarze Färbung, und zur Rinde von Prunus padus, die keine Färbung giebt. Diejenige von Rhamnus cathartica zeigt in der Art des Niederschlages Aehnlichkeit.

Auf dem Querschnitt zeigt die Rinde eine rothbraune Korkschicht, aus etwa 10 Zellreihen bestehend. Hierauf folgt eine aus gewöhnlichen parenchymatischen Rindenzellen bestehende Rindenschicht, deren äussere Lagen etwas collenchymatisch verdickt sind.

Der innere Theil der Rinde ist mit schmalen, aus 1 bis 3 Zellreihen bestehenden Markstrahlen durchsetzt, deren Zellen radial gestreckt und mit gelbem Inhalt versehen sind.

In der Rinde zerstreut liegen Gruppen von Bastfasern, von Krystallzellen umgeben. (Bezüglich des Baues vgl. auch die Erläuterung zu Fig. 114.)

Bestandtheile. Die Chemie der Faulbaumrinde ist erst in neuester Zeit zu einem gewissen Abschluss gelangt.

Die Rinde enthält darnach ein Glucosid Frangulin. Dasselbe ist übereinstimmend mit dem Rhamnoxanthin und Avornin älterer Autoren.

Bei der Spaltung zerfällt dasselbe in eine Zuckerart Rhamnodulcit und in Frangulinsäure, die übereinstimmt mit der Avorninsäure und der Rhamnoxanthinsäure anderer Autoren.

Nach Liebermann und Waldstein's, neuerdings von Schwaab bestätigter Angabe, ist die Frangulinsäure ein Isomeres des Trioxymethylanthrachinons und übereinstimmend mit dem Emodin des Rhabarbers.

Die Spaltung verläuft nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnodulcit.}}{C_6H_{12}O_5}$$

Die frische Rinde enthält fast gar kein Frangulin, womit ihre Unwirksamkeit zusammenhängt. Es scheint sich dieses erst beim Lagern zu bilden. Die Ursache der brechenerregenden Wirkung frischer Rinde ist noch unbekannt.

Frangulin krystallisirt aus ätherischer Lösung in gelben Krystallen, die mit Alkalien kirschroth werden. Emodin ist zu 0,1 Proc., Frangulin zu 0,04 Proc. in der Rinde enthalten.

Neben diesen Stoffen fand Kubly noch einen Stoff, den er Frangulasäure nennt. Ob und in welcher Beziehung diese zu den genannten Körpern steht, ist noch nicht erwiesen.

Mit derselben konnte die Wirkung der Rinde hervorgebracht werden und scheint sie demnach eine wesentliche Rolle bei der Gesammtwirkung der Inhaltsstoffe zu spielen.

Verwechselungen. Verwechselungen der Rinde sind durch gemeinsamen Standpunkt mehrerer ähnlicher Sträucher nicht ausgeschlossen, und kommen folgende in Betracht.

1. Die Rinde der *Erle* Alnus glutinosa (L.) Gaertn. Sie ist braun und glatt. Beim Schaben zeigt sie wie alle übrigen Verwechselungen keine rothe, sondern nur eine gelbbraune Schicht.

Die Korkwarzen sind punktförmig, sparsam, nicht strichartig.

Der Bruch ist nicht faserig und die Rinde im Allgemeinen dünner. Mikroskopisch unterscheidet sie sich durch einen sclerotischen Ring aus Bastfasern und Steinzellen in der Mittelrinde.

2. Die Rinde von Alnus incana (L.) DC. sieht ähnlich der vorigen aus.

3. Die Rinde von Rhamnus cathartica L. Sie ist mit der Faulbaumrinde kaum zu verwechseln, da sie glänzend rothbraun ist, und beim Bruch sehr lange gelbe Fasern bildet. Letztere sind oft bis 5 mm lang und lassen sich leicht von der Innenseite der Rinde ablösen.

Korkwarzen sind sparsam vorhanden. Der anatomische Bau ist der Rinde des Faulbaums ähnlich. Sie bildet wegen der Zweigdornen stets viel kürzere Stücke als die Faulbaumrinde.

4. Die Rinde von Prunus padus L., der *Traubenkirsche* (Faulbaum einiger Gegenden).

Sie hat rundliche, graugelbe oder gelbgraue Korkwarzen, und feinfaserigen Bruch mit weissen Bastfasern. In anatomischer Beziehung ist sie durch die nach Aussen verbreiterten Markstrahlen von der Frangularinde unterschieden. Frisch riecht sie nach bitteren Mandeln. Sie enthält Amygdalin.

5. Die Rinde des nordamerikanischen Rhamnus purshiana DC. *Cascara sagrada.*

Diese Rinde zeigt in der Bildung der Korkwarzen und in der Farbe dunklerer, weil älterer Exemplare Aehnlichkeit mit der Faulbaumrinde. Im Allgemeinen herrscht jedoch eine viel hellere Farbe vor, die durch silbergraue Flecke und Querbänder des Korkes, oder auch durch eine gleichmässigere Vertheilung der silbergrauen Korkschichten bedingt wird. Auch ihr fehlt die lebhaft rothe beim Abschaben erscheinende Schicht der Faulbaumrinde, nur schwach violette Töne kommen mitunter vor.

Der anatomische Bau ist der Faulbaumrinde ähnlich.

Zur Untersuchung der Rinde und ihrer Verwechselungen weicht man dieselben in Wasser ein, hellt die Schnitte durch Betupfen mit Kalilauge auf, wäscht mit Wasser ab und legt in Glycerin ein.

Bei Behandlung der Schnitte mit Kalilauge erscheinen insbesondere die Markstrahlen roth.

Aufbewahrung. Da die Faulbaumrinde im frischen und nicht genügend gelagerten Zustande brechenerregend wirkt, der Apotheker aber über das Alter der nicht selbst gesammelten Rinde im Unklaren ist, so sollte diese Droge nur nach einjährigem Lagern abgegeben werden. Es hätte diese Forderung von den Verfassern des Arzneibuches ebenso gut verlangt werden müssen, wie das jährliche Wechseln des Vorrathes von Digitalisblättern.

Anwendung. Mildes Abführmittel. Von dem Arzneibuch ist ein Fluidextrakt aufgenommen.

Cortex Granati.

Granatrinde; Écorce de grenadier; Pomegranate bark.

Von *Punica Granatum.* Die Stammrinde bildet Röhren oder rinnenförmige, meist weniger als 1 dm lange, 1 bis 3 mm dicke, oft verbogene Stücke. Ihre mattgraue Oberfläche ist von hellen Korkleistchen der Länge nach durchzogen und gewöhnlich mit schwarzen Flechten (*Arthonia astroidea, A. punctiformis, Arthopyrenia atomaria* am häufigsten) besetzt, welche unter der Lupe deutlich sichtbar sind. Das innere Rindengewebe ist gelblich, die Innenfläche mehr bräunlich. Die im Uebrigen der Stammrinde gleichende Rinde der Wurzel ist von einem oft etwas mehr bräunlichen Korke bedeckt, welcher an den stärksten Stücken muldenförmige Abschuppungen zeigt und keine Flechten trägt. Regelmässigere Längsleistchen fehlen der Wurzelrinde. Granatrinde besitzt einen herben, jedoch kaum bitteren Geschmack.

Schüttelt man 1 Theil zerkleinerte Granatrinde mit 100 Theilen

Wasser, so erhält man nach einer Stunde einen gelblichen Auszug, aus welchem durch Kalkwasser rothe Flocken abgeschieden werden. Mit 10 Theilen Wasser verdünnt, färbt sich dieser wässerige Auszug auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung (1 = 100) blau.

Geschichtliches. Der Granatbaum ist wahrscheinlich heimisch in den östlichen Mittelmeerländern, wo er auch früh kultivirt wurde und durch Verwilderung sich ausbreitete durch das wärmere Asien bis Nordindien, China, Südsibirien, durch den ganzen Archipelagus und Nordchina, auch westwärts über Nordafrika und Südeuropa. Jetzt kultivirt man ihn auch am Cap und in Südamerika.

Den alten Kulturvölkern, den Assyrern, Aegyptern und Juden war der Granatbaum bekannt; bei den Griechen war der samenreiche Granatapfel als Sinnbild der Fruchtbarkeit ein Attribut der Aphrodite; die römischen Schriftsteller erwähnen ihn häufig: die Frucht hiess „*Malum punicum*“ und „*Malogranatum*“. Cato (234—149 v. Chr.) empfiehlt den Saft der Früchte gegen den Bandwurm, ebenso Celsus (25 v. Chr. bis 50 n. Chr.) die dünnen Wurzeln. Daneben dienten die Fruchtschalen zum Gerben, waren aber im Mittelalter als *Cortex Psidii* (σίδη, Granatbaum) oder *Malicorium* offizinell.

Fig. 115. Punica Granatum L. 1. Blühender Zweig, 2. Blüthe längsdurchschnitten, 3. Same, 4. Embryo, 5. Querschnitt durch den Fruchtknoten im oberen Drittel, 6. derselbe im unteren Drittel, 7. Samenquerschnitt, 8. Frucht längsdurchschnitten (nach Karsten).

Um's Jahr 1000 waren Granatäpfel in St. Gallen bekannt. — Die Rinde des Stammes und der Wurzel wurde 1807 von Buchanan als Bandwurmmittel empfohlen, der sie bei den Hindus im Gebrauch gefunden hatte. 1878—1880 entdeckte Tanret, Apotheker in Troyes, die Alkaloïde der Rinde.

Abstammung. Der Granatbaum (Punica Granatum L. Familie der Myrtaceae — Puniceae) (Fig. 115) ist ein kleiner bis 8 m hoher Strauch oder Baum mit dornigen oder unbewehrten Zweigen. Die lederigen Blätter sind kurzgestielt, 5 cm lang, bis 22 mm breit, ganzrandig, oblong-lanzettlich bis verkehrt-eiförmig. Blüthen einzeln terminal und in den Blattachseln, gross und ansehnlich mit granatroth gefärbtem Receptaculum und Kelch und scharlachrother Corolle. Kelchblätter 5—8, meist sechs, damit abwechselnd die gleiche Zahl von verkehrt-eiförmigen Kronblättern. Antheren in vielen nach innen absteigenden Kreisen, den oberen Theil des Receptaculartubus bedeckend. Fruchtknoten völlig unterständig, mit zwei Kreisen von Fächern, einem vor den Kronblättern stehenden und mit ihnen gleichzähligen äusseren und etwas höheren mit auf der Aussenwand befindlichen Parietalplacenten und einem inneren, tieferen von meist nur 3 Fächern mit axilen Placenten; die Placenten in beiden Kreisen mit

vielen Samenknospen (vgl. Luerssen, med.-pharm. Botanik II, 822). Griffel fadenförmig, mit verdicktem Grunde und kopfiger Narbe. Frucht eine apfelförmige, niedergedrückt kugelige und vom grossen bleibenden Kelch gekrönte Beere mit dicker, lederartiger Schale und häutigen Zwischenwänden. Die zahlreichen Samen gross, unregelmässig, kantig, die innere Schicht der Testa holzig, die äussere sehr dick, saftig, pulpös, durchsichtig. Embryo mit breiten, spiralig um einander gerollten, am Grunde 2öhrigen Kotyledonen. Die auf der Insel Sokotra wachsende Punica protopunica Balf. fil. wird für die Stammform des Granatbaumes gehalten.

Die Droge wird von der Rinde des Stammes und der Wurzel geliefert. Wennschon das Arzneibuch die Rinde der Zweige nicht ausdrücklich aufführt, so wird es doch keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe ebenfalls verwendet werden darf. Früher (Ph. Germ. I.) durfte nur die Rinde der Wurzel in Verwendung genommen werden, wie auch noch jetzt manche Pharmakopoeen ausschliesslich die Wurzelrinde, ja wie Belg. und Hisp. nur die von wildwachsenden Bäumen vorschreiben. Wenn auch die alte Ueberlieferung, nach der die Wurzelrinde die heilkräftigste ist, nicht ohne Grund ist, so hat man doch, da es nicht durchzusetzen war, dass der nicht geringe Bedarf wirklich nur mit Wurzelrinde

Fig. 116. Rinde von Punica Granatum L.

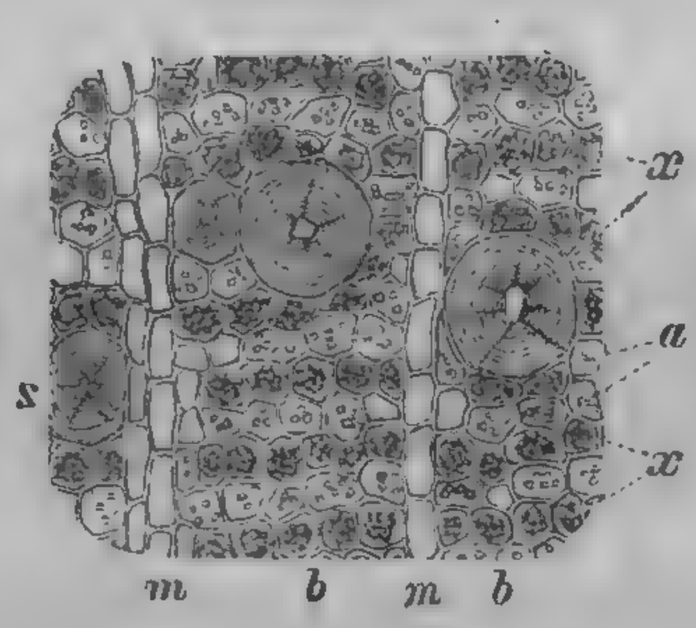


Fig. 117. Querschnitt durch die Rinde von Punica Granatum L. m Rindenstrahlen, b Baststrahlen, s Steinzellen, x Zellen mit Oxalatdrusen, a stärkeführende Zellen.

gedeckt wurde, zu deren Gewinnung ja jedesmal die Bäume vernichtet werden müssten, beide Rinden zugelassen. Vielleicht unbewusst steckt das Arzneibuch noch halb und halb in diesen alten Anschauungen, da es mit grosser Genauigkeit die äusseren Unterschiede der Wurzel- und Stammrinde anführt, während man doch mit einigen Zeilen, die den so charakteristischen anatomischen Bau beider Rinden gekennzeichnet hätte, sicherer zum Ziele gelangt wäre. — Die Granatrinde kommt aus Algerien, Südfrankreich, Portugal und Java in den Handel.

Beschreibung. Beide, d. h. Stamm- und Zweig- resp. Wurzelrinde, bilden bis 10 cm lange, unregelmässig eingerollte oder rinnenförmige, oft verbogene Stücke, die bis 3 mm dick sind (Fig. 116). Die Rinde des Stammes trägt einzelne Korkleistchen, wogegen der Kork der Wurzel viel reichlicher vorhanden und uneben ist, auch eine ausgeprägter braune Farbe zeigt. Auf den stärksten Stücken der Wurzelrinde erkennt man flache, muschelartige Abschuppungen, die durch

Borkebildung entstanden sind. Die Innenfläche ist grünlich-gelblich bis bräunlich, sehr fein der Länge nach gestrichelt, sie nimmt in Kalkwasser eine schön gelbe Farbe an. Die Rinde des Stammes ist, wie das Arzneibuch angiebt, durch die darauf wachsenden Flechten von der der Wurzel verschieden. Grössere sind meist entfernt, und es sind gewöhnlich nur die kleinen schwarzen Graphideen: Arthonia astroidea var. anastomosans Hepp, Arthonia punctiformis Acharius und Arthopyrenia atomaria Müller vorhanden. Am häufigsten kommt die erstere, strahlig ästige vor. Man erkennt sie deutlich mit der Lupe. Ausserdem ist die Stammrinde dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschabung der äusseren Rindenpartien grünes, chlorophyllführendes Gewebe zu Tage tritt, wenn die Rinde nicht zu alt ist. Der mikroskopische Bau ist sehr charakteristisch: der Kork ist aus unregelmässig geschichteten, dünnwandigen und aus einseitig verdickten Zellen gebildet. Die Mittelrinde ist schwach entwickelt, sie enthält gegen den Bast einzelne bis 0,3 mm im Durchmesser haltende Steinzellen von unförmlichem Umrisse. Diese Steinzellen finden sich auch im Bast, sie nehmen hier oft die ganze Breite eines Baststrahles ein und sind im Sinne der Axe etwas gestreckt. Der Bast besteht aus 1—2reihigen Rindenstrahlen, die sich nach aussen nicht verbreitern und dazwischen eingeschlossenen schmalen Baststrahlen; die aus ziemlich regelmässig abwechselnden Lagen von Oxalatdrusen führenden und stärkeführenden Zellen oder Siebröhren bestehen. Es kommt hierdurch eine sehr regelmässige Zeichnung zu Stande, die auch schon mit der Lupe deutlich sichtbar ist. Ausser Oxalat und Stärke lässt sich in der Rinde, und zwar nach Vogl in der Wurzelrinde reichlicher, Gerbstoff mikroskopisch nachweisen. (Fig. 117.)

Bestandtheile. Die wichtigsten und wirksamen Bestandtheile der Granatrinde sind einige Alkaloïde. Stoeder bestimmte den Gesammtgehalt derselben als Hydrochlorid a) in dünnen Röhren von Zweig- und Stammrinde zu 0,612 Proc., b) in trocknem alkoholischen Extrakt der Rinde sub a) zu 1,810 Proc., c) mittelstarke Zweig- und Stammrinde 0,350 Proc., d) dicke Zweig- und Stammrinden zu 0,498 Proc., e) dicke Wurzelrinde aus Südeuropa 1,010 Proc., f) in trocknem alkoholischen Extrakt aus e) 2,357 Proc., g) in geschabter Wurzelrinde aus Java 1,326 Proc., h) in trocknem alkoholischen Extrakt aus g) 4,050 Proc., i) in selbstabgestossener Rinde von trocknen dicken Wurzeln 1,240 Proc., k) in fein geraspeltem Holz aus i) 0,218 Proc., l) in trocknem alkoholischen, in Java hergestelltem Extrakt 3,546 Proc. Tanret fand in der Granatwurzelrinde 4 Alkaloïde: Pelletierin $C_8H_{15}NO$, flüssig, Siedepunkt 195°, spez. Gew. 0,988 bei 0°, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, 20 Th. Wasser, rechtsdrehend. Es gilt als der Hauptträger der Wirksamkeit der Granatrinde. Methylpelletierin $C_{18}H_{34}N_2O_2$, flüssig, Siedepunkt 215°, löslich in 25 Th. Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Pseudopelletierin $C_9H_{15}NO + 2H_2O$, prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 246°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Isopelletierin, von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften wie Pelletierin, nicht polarisirend.

Zur Darstellung der Alkaloïde wird die gepulverte Rinde mit Kalkmilch behandelt, die erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform und dieses mit Säuren ausgeschüttelt. Diese Lösung, mit überschüssigem doppeltkohlensauren Natron versetzt, scheidet Pseudopelletierin und Methylpelletierin ab, die man mit Chloroform aus der Flüssigkeit wegnimmt, in schwefelsaure Salze umwandelt und fraktionirt mit Alkali fällt. Methylpelletierin fällt zuerst. — Aus der obigen Mutterlauge scheidet man die beiden andern Alkaloïde mit Kalilauge und Chloroform ab und schüttelt das Chloroform mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die schwefelsaure Lösung wird verdampft und das Salzgemenge der Luft ausgesetzt, Pelletierinsulfat ist wenig zerfliesslich, Isopelletierinsulfat zerfliesst.

Rembald stellte aus der Wurzelrinde eine Granatgerbsäure dar, die als amorphe, grünlichgelbe Masse erhalten wurde, unlöslich in Alkohol, Aether, reducirt Fehling's Lösung, Silberlösung, wird gefällt durch Leimlösung, zerfällt

mit Säuren in Ellagsäure und Zucker. Rembald giebt dieser Säure die Formel $C_{20}H_{16}O_{13}$. Daneben fand er eine zweite Gerbsäure, die möglicherweise mit der Gallusgerbsäure übereinstimmt. (Wackenroder fand 22 Proc. Gerbsäure, Ishikawa 20 Proc.) Flückiger und Hager geben ferner als Bestandtheil Mannit an, das von Reeb nicht aufgefunden werden konnte. Wackenroder fand 14,3 Proc. Asche, Flückiger in trockner Stammrinde 16,73 Proc. Sie enthält Chloride, Carbonate, Phosphate und Sulfate des Natrium, Kalium, Calcium, Eisen und Aluminium. Das von Landerer aufgefundene Granatin und Righinis Punicin bedürfen genauerer Untersuchung.

Verwechselungen und Verfälschungen. Sie soll verwechselt werden mit der Wurzelrinde von Berberis vulgaris L., Buxus sempervirens L. und Morus nigra L., die aber wenig Aehnlichkeit mit der Granatrinde haben und vor allen Dingen den oben beschriebenen höchst charakteristischen Bau nicht besitzen. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung des wässerigen Auszuges mit Kalkwasser und Zusatz von Eisenchlorid soll die Gegenwart der Gerbsäure nachweisen.

Aufbewahrung. Da das Alkaloïd (Pelletierin) der Rinde ein flüchtiges ist, so ist man vielfach der Ansicht, dass dieselbe eine besonders sorgfältige und nicht zu lange dauernde Aufbewahrung verlangt. Dem ist aber entgegenzuhalten, dass das Alkaloïd in der Form des Tannates zugegen ist und als solches bei mittlerer Temperatur keine Flüchtigkeit zeigt. Es dürfte daher eine Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen an einem trocknen Ort völlig genügen.

Anwendung. Die Rinde ist eines der sichersten und beliebtesten Bandwurmmittel und in dieser Beziehung seit langer Zeit in Verwendung (vgl. Geschichtliches). Wie aus den oben mitgetheilten Ergebnissen der Untersuchungen von Stoeder hervorgeht, ist es doch nicht ganz von der Hand zu weisen, dass die Wurzelrinde die wirksamere ist, natürlich lässt sich aber dieser Unterschied zwischen der Wurzel- und Stammrinde bezüglich der Wirksamkeit ausgleichen, wenn bei Verwendung der gewöhnlichen Handelswaare, die aus Stamm- und Wurzelrinde gemengt ist, die Dosis entsprechend erhöht wird. Als gute Vorschrift empfiehlt Hager die folgende: Rp. Cort. Granati gr. plv. 60,0, superfunde Aq. destill. 400,0, Spirit. 300,0. Digere per diem unum et exprimendo cola. Colaturae evaporando ad 400,0 redactae adde emulgendo Olei Ricini 30,0 et Gummi Mim. 15,0. Innerhalb einer Stunde auf zweimal zu nehmen. — Ferner ist die Form des Fluidextrakts sehr zu empfehlen. Ganz besonders sicher soll der Erfolg sein, wenn man das alkoholische Extrakt zusammen mit Extr. Filicis giebt.

Cortex Quercus.

Eichenrinde; Écorce de chêne; Oak bark.

Die jüngere Rinde der *Quercus Robur*, besonders die als Spiegelrinde bezeichnete Sorte. 1 bis 3 cm im Durchmesser erreichende, 1 bis 3 mm dicke Röhren; die Oberfläche ist von grauer oder brauner Farbe, an jüngeren Rinden glatt und glänzend, an älteren etwas rissig und uneben, die Innenfläche braun und grobfaserig. Eichenrinde schmeckt sehr zusammenziehend; 100 Theile Wasser, welche man mit 1 Theile der Rinde schüttelt, geben einen bräunlichen Auszug, in welchem durch verdünnte Eisenchloridlösung (1 = 100) ein schwarzblauer Niederschlag hervorgerufen wird.

Geschichtliches. Schon Dioscorides verwendete eine Abkochung der Eichenrinde gegen Blutspeien und Kolik. Sonst tritt die Eichenrinde in der Verwendung in späteren Zeiten gegen die Eicheln und Eichengallen zurück.

Abstammung und **Beschreibung.** Quercus Robur L. (mit ihren 3, von manchen Botanikern für gute Arten gehaltenen Varietäten: *Quercus pedunculata* Ehrh., Stiel- oder Sommereiche, *Quercus sessiliflora* Sm., Trauben-, Winter- oder Steineiche und die mehr südliche *Quercus pubescens* Willd.) liefert die Eichenrinde. Dieselbe hat nach dem Alter ein ziemlich verschiedenes Aussehen. Die Rinde jüngerer, d. h. bis 20 Jahre alter, ungefähr 10 cm dicker Stämme wird für Zwecke der Gerberei im Grossen geschält. Sie bildet die sogenannte Spiegel- oder Glanzrinde. Solche Rinde ist nicht rissig oder schuppig, sondern höchstens etwas längsrunzelig, glänzend silbergrau bis braun, 1—2 mm dick. Die hellbraune bis braunrothe Innenfläche ist längsstreifig oder, besonders im Alter, höckerig, der Bruch zähe, faserig, von älteren Bäumen aussen dunkler, rissig und zeigt Borkebildung. Wie aus dem Wortlaute des Arzneibuches hervorgeht, ist solche etwas ältere Rinde von der Verwendung nicht geradezu ausgeschlossen. Auf dem Querschnitt erkennt man bei jungen Rinden eine dünne braune oder innen grünliche Korkschicht, darunter im braunen Gewebe eine grosse Menge weisser Punkte.

Unter dem Mikroskop erkennt man auf feinen Querschnitten Folgendes: Zu äusserst einen Kork aus zahlreichen Lagen flacher Zellen, die theilweise braunen Inhalt (Phlobaphen) führen. Daran schliesst sich eine dünne Collenchymschicht, auf die ein wie das Collenchym chlorophyllführendes Parenchym der Mittelrinde folgt. In diesem Parenchym befinden sich Gruppen von Bastfasern und Steinzellen, die gegen die Innenrinde einen gemischten sklerotischen Ring bilden. Ausserdem enthalten zahlreiche Zellen Drusen von oxalsaurem Kalk. Der Bast besteht aus ein- oder zweireihigen Rindenstrahlen, deren Zellen radial gestreckt sind, und Baststrahlen, die aus abwechselnden Schichten von Weichbast und stark verdickten Bastzellen bestehen, zwischen denen einzeln oder in kleinen Gruppen sich Steinzellen finden. Die Bastzellgruppen zeigen an den Aussenseiten Kammerfasern. In älteren Rinden sind die Aussen- und Mittelrinde oft bis in den Bast hinein durch Borkenbildung abgeworfen und die den sklerotischen Ring bildenden Gruppen von einander getrennt. Der Hauptinhalt der dünnwandigen Zellen besteht aus Körnchen von Gerbstoff und Farbstoff.

Der Geruch der trockenen Rinde ist schwach, aber besonders beim Befeuchten deutlich loheartig. Der Geschmack ist herbe, bei jungen Rinden mehr schleimig, bei älteren bitter.

Es ist wichtig, nur die in Vorstehendem beschriebene Rinde, nicht aber die gewöhnliche zerkleinerte Lohe zu verwenden, welche letztere grösstentheils aus Rinde älterer Bäume besteht und häufig fremde Rinden beigemengt enthält.

Bestandtheile. Die Eichenrinde enthält 4—6% Asche, Gerbsäure (nach Hager jüngere Rinden 10—15%, welchen Gehalt auch die Ph. Russ. fordert, in älteren 5—10%, nach Neubauer auch in bester Spiegelrinde nicht über 10%, nach Husemann—Hilger 12—20%), Gallussäure, Eichenroth, Phlobaphene, Quercin, Quercit, Pectinstoffe, Lävulin etc.

Die Eichengerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$[1]) ist, rein dargestellt, ein röthlichweisses Pulver, das bis 130° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Bei 130—140° entsteht aus ihr unter Austritt von H_2O das Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. Dieses Anhydrid ist identisch mit dem Eichenphlobaphen. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Eichenroth. Das oben genannte, von Geiger nachgewiesene Quercin ist nach Husemann unreines Quercit. Letzteres $C_6H_{12}O_5$, ein 5atomiger Alkohol $C_6H_7(OH)_5$, bildet farblose, süss schmeckende Prismen, die in Wasser und schwachem Alkohol löslich, in Aether, kaltem, absolutem Alkohol unlöslich sind. Lävulin wurde 1826 von Etti in der Eichenrinde nachgewiesen, der ausser den

---

[1]) Nach Böttinger = $C_{19}H_{16}O_{10}$ siehe S. 186.

erwähnten Stoffen auch kleine Mengen von Gallussäure, amorphem, grünlich-braunem Terpenharz, amorphem Bitterstoff, Ellagsäure und rothem, amorphem Farbstoff fand.

(Vgl. auch *Acid. tannicum*, dort auch über die Gehaltsbestimmung der Eichenrinde.)

Die vom Arzneibuch vorgeschriebene **Prüfung** hat den Zweck, die Gegenwart der Eichengerbsäure nachzuweisen.

Aufbewahrung. Die Eichenrinde wird geschnitten oder gepulvert in gut verschlossenen Gefässen und vor Licht geschützt trocken aufbewahrt. Müntz und Schön haben gezeigt, dass Eichenrinde schon nach 14—16 Monaten, besonders unter dem Einflusse von Licht und Feuchtigkeit, bis zur Hälfte die Gerbsäure verlieren kann.

Anwendung. Die Rinde dient als billiges Adstringens innerlich in Abkochung und äusserlich als Streupulver, zu Einspritzungen, Bädern etc.

Cortex Quillaiae.

Seifenrinde; Panamarinde; Panamaspähne; Écorce de Panama ou de Quillai.

Die innere Rinde der *Quillaia Saponaria*. Vorwiegend flache, oft 1 dm breite und gegen 1 m lange, bis 1 cm dicke, oder beinahe rinnenförmige Stücke von ziemlich rein weisser Farbe, abgesehen von Ueberresten des abgeschälten, rothen, äusseren Rindengewebes. Seifenrinde bricht zähe und splitterig und zeigt unter der Lupe überall glänzende Prismen von Calciumoxalat.

Geschmack schleimig und kratzend, das Pulver reizt zum Niesen.

Geschichtliches. In Chile wird die Rinde eines Baumes, Quillaj, seit alter Zeit zum Waschen benutzt. In Deutschland ist sie seit ungefähr 30 Jahren bekannt, nachdem sie bereits einige Zeit vorher nach England und Frankreich exportirt wurde.

Abstammung. Die Quillajarinde stammt von *Quillaja Saponaria* Molina, einem zur Familie der Rosaceae, Unterfamilie der Quillajeae gehörigen immergrünen Baume mit dick-lederigen Blättern, mit kleinen, hinfälligen Nebenblättern und armblüthigen, end- und achselständigen Doldentrauben. Blüthen polygam-monoöcisch oder diöcisch. Discus stark entwickelt, 5lappig. Staubblätter 10 in 2 Reihen, Frucht sternförmig gespreizt, 2klappig aufspringend mit vielen langgeflügelten Samen. Der Baum ist heimisch in Chile, Peru und Bolivien. Früher kam die Rinde über die Landenge von Panama in den Handel, daher der Name Panamarinde etc., (also umgekehrt wie der in Centralamerika produzirte Perubalsam). Jetzt wird sie meist direkt aus der Heimath nach Europa, besonders Hamburg, verschifft.

Fig. 118. Quillaja Saponaria Molina (nach Engler-Prantl. Pflanzenfamilien).

Beschreibung. Die Rinde erscheint im Handel entweder in schweren, tafelförmigen Stücken, oder in Form dünner Spähne, oder endlich als eine sägemehlartige Masse. Für den pharmazeutischen Gebrauch ist nur die erste Form zugelassen, wie das Arzneibuch ausdrücklich sagt. Nach der Angabe desselben sind die Stücke bis 10 cm breit, bis 1 m lang und 1 cm (meist 6—8 mm) dick, flach oder wenig rinnenförmig. Die braune Borke ist vor der Verwendung zu entfernen. Die Farbe ist in den allermeisten Fällen nicht, wie das Arzneibuch

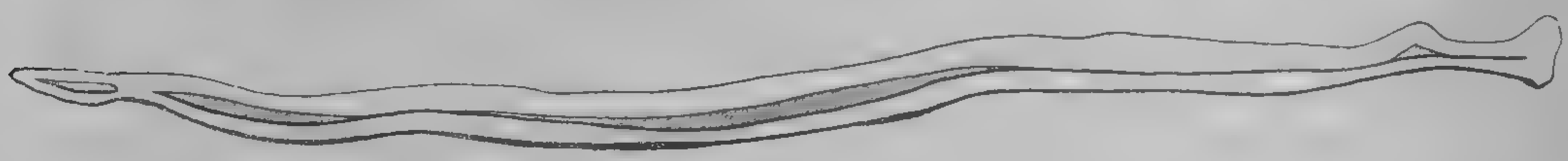


Fig. 118. Bastfasern von Cort. Quillajae.

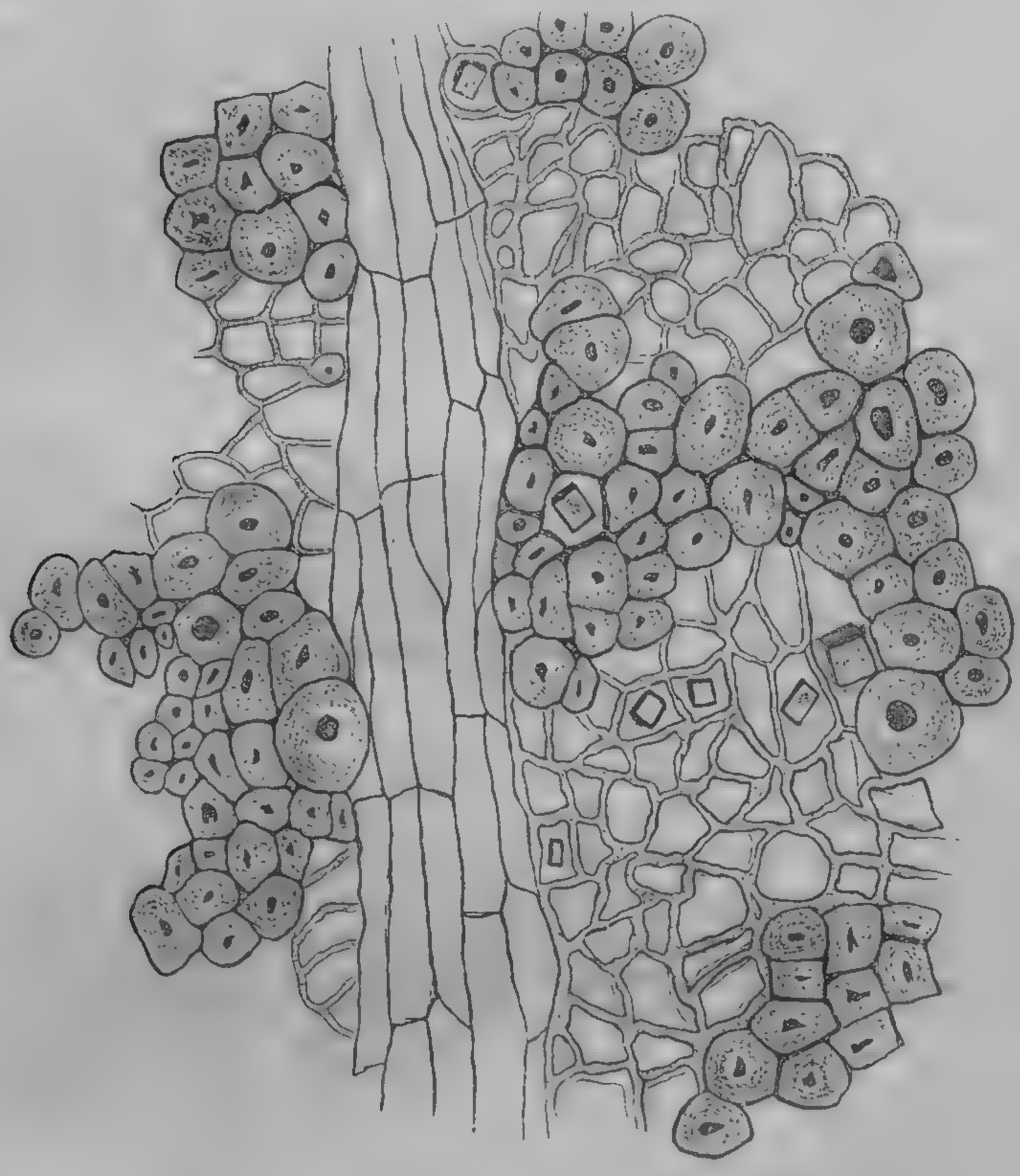


Fig. 119. Querschnitt durch Cort. Quillajae.

angiebt, „ziemlich rein weiss“, sondern mehr oder weniger hellbraun oder mattgelb. Die Innenfläche ist im Allgemeinen heller. Auf dem Querschnitt sieht man, dass an der Handelswaare mit der Borke auch der grösste Theil der Mittelrinde entfernt ist, so dass die Droge im Wesentlichen aus dem Bast besteht. Sie zeigt auf dem Querschnitt ein höchst charakteristisches Ansehen, insofern sie annähernd quadratisch gefeldert erscheint, da der dunklere Hartbast von den helleren tangentialen Weichbastzellen und den ebenfalls heller gefärbten

Rindenstrahlen regelmässig durchsetzt erscheint. Hält man solche Schnitte der Bruchfläche gegen das Licht, so sieht man schon mit blossem Auge, oder deutlicher mit der Lupe zahlreiche, lebhaft glitzernde Kryställchen von oxalsaurem Kalk. Dass es Prismen sind, wie das Arzneibuch angiebt, erkennt man natürlich erst mit dem Mikroskop. Den Angaben über Bruch, Geschmack und Wirkung auf die Nasenschleimhäute ist Nichts hinzuzusetzen.

Unter dem Mikroskop ist die regelmässige Felderung des Bastes weit weniger deutlich zu erkennen, als unter der Lupe. Er besteht aus umfangreichen, meist die ganze Breite des Baststrahles einnehmenden Bastfaserbündeln, neben denen kleinere Faserbündel zerstreut vorkommen. Die Bastfasern sind höchstens 1 mm lang, 0,025 bis 0,06 mm breit, meist sehr stark verdickt, selten mit Poren versehen, eigenthümlich gekrümmt und knorrig. Als besonders auffallend ist die Eigenthümlichkeit hervorzuheben, dass sie sich oft mit ihren Enden oder kurzen Abzweigungen zwischen benachbartes Parenchym einkeilen und dass diese Theile dann durch eine Querwand abgeschlossen sind. Es dürfte diese Eigenthümlichkeit, die durchaus nicht selten zur Beobachtung kommt, als so charakteristisch angesehen werden, dass beim Nachweis von Quillajarinde in stark zerkleinertem Zustande hierauf in erster Linie zu achten ist. Die Schichtung der Bastfasern ist meist undeutlich. (Fig. 118.)

Der Weichbast ist dünnwandig, grosszellig; in Baststrahlen, in denen die Fasern zurücktreten an Menge, erkennt man eine schichtweise Lagerung des Parenchyms und der Siebröhren. Die letzteren sind fast so lang, wie die Bastfasern und haben einfache, horizontale oder schwach geneigte, grob gegitterte Siebplatten. Die Zellen des Parenchyms sind zartwandig, sie enthalten farblose, klumpige, in Wasser lösliche Massen. Nach Rosoll (Dingler, polytechn. Journ. 252, p. 224) besteht der Inhalt dieser Parenchymzellen aus Saponin, er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, später lebhaft rother, endlich blau violetter Farbe. Zuweilen, besonders in der Nähe der Faserbündel, sklerosiren die Parenchymzellen. Zahlreiche Zellen des Parenchyms enthalten grosse (0,2 mm lang, 0,02 mm dick) klinorhombische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Die Menge dieser Krystalle ist eine so grosse, dass die Asche dieser Rinde fast nur ein Haufwerk von Krystallen darstellt. Die Rindenstrahlen sind 4- bis 6reihig, 2—3 mal höher als breit, die einzelnen Zellen radial gestreckt, zartwandig niemals sklerosirt und krystallfrei. (Fig. 119.)

Die Rindenstrahlen treten auf Tangentialschnitten schon unter der Lupe sehr deutlich als helle, rhombische Maschen hervor. (Fig. 120.) Eine fernere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit im Bau der Quillajarinde wies Alex. Braun nach (Verh. d. Bot. V. d. Prov. Brandenburg 1877). Trägt man nämlich von der Rinde von aussen nach innen zarte Tangentialschnitte ab, so bemerkt man, dass vier untereinander liegende (im Sinne des Radius) Faserzüge der Rinde abwechselnd 2 verschiedene Richtungen haben, die einen ansehnlichen Winkel unter einander bilden. Ziemlich senkrecht verlaufende Fasern vermitteln den Uebergang zwischen je 2 benachbarten Schichten. Eine solche Umsetzung der Drehungsrichtung der Fasern hat man in so ausgezeichneter Weise in keinem anderen Falle beobachtet.

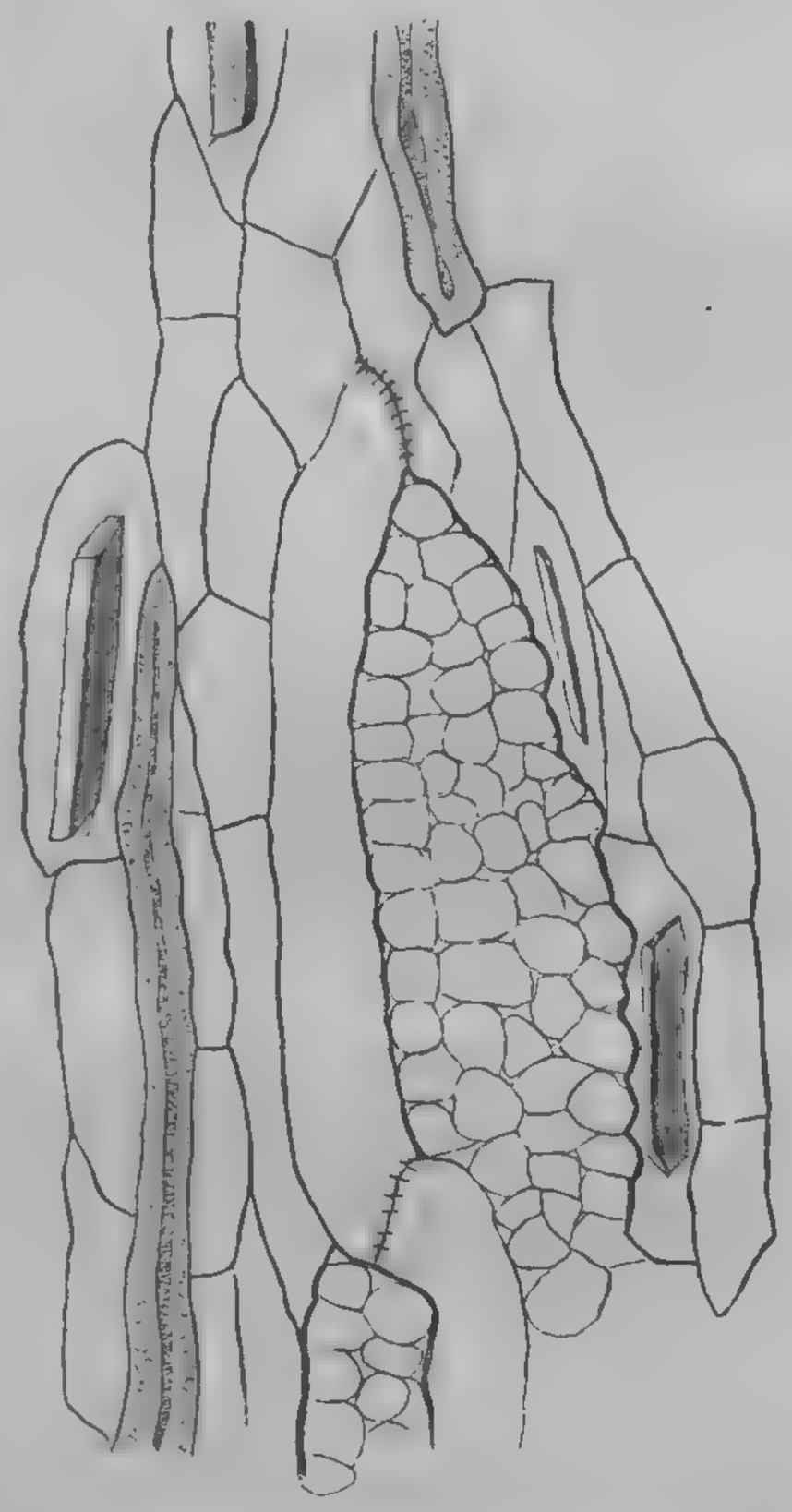


Fig. 120. Tangentialschnitt durch Cort. Quillajae. Zeigt zwischen 2 Rindenstrahlen eine Siebröhre; in 3 Zellen Oxalatkrystalle.

Bestandtheile. Die Quillajarinde enthält geringe Menge Amylum, protoplasmatische Substanz, 9% Saponin (Christophsohn 1874). Nach Kobert ist das Saponin des Handels, das man meist aus der Quillajarinde darstellt,

kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch. Er unterscheidet: 1. das reine Saponin, welches in wechselnder Menge in der Handelswaare enthalten ist; es ist völlig ungiftig. 2. Lactosin, ein Kohlehydrat, ebenfalls ungiftig. 3. Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$, stark giftig. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich, dagegen in alkoholhaltigem Chloroform löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich dunkelroth. Fehling'sche Lösung reducirt sie erst nach dem Kochen mit Säuren, wobei die Quillajasäure in eine rechtsdrehende, nicht vergährbare Glycose und in Sapogenin gespalten wird; sie ist eine glycosidische Säure. Sie wird aus ihren Lösungen sowohl durch basisches, als durch neutrales Bleiacetat gefällt. Sie fällt Eiweissstoffe. Zur Darstellung fällt Kobert das wässerige Dekokt der Rinde mit neutralem, essigsaurem Blei. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung der freien Quillajasäure bis fast zur Trockne verdunstet, alsdann mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, dieser alkoholische Auszug mit der 4fachen Menge Chloroform versetzt, wodurch fremde, braungefärbte Massen total abgeschieden werden,

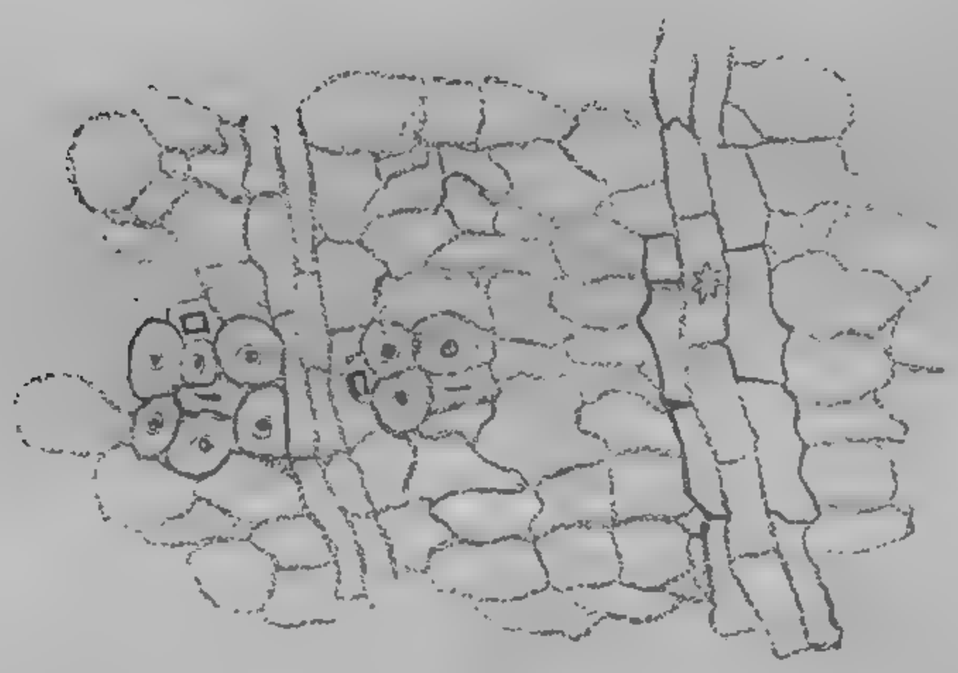


Fig. 121. Querschnitt durch den Bast der Seifenrinde von Maracaibo. Zeigt 2 Rindenstrahlen und neben dem einen 2 Gruppen von Bastfasern mit Krystallzellen.

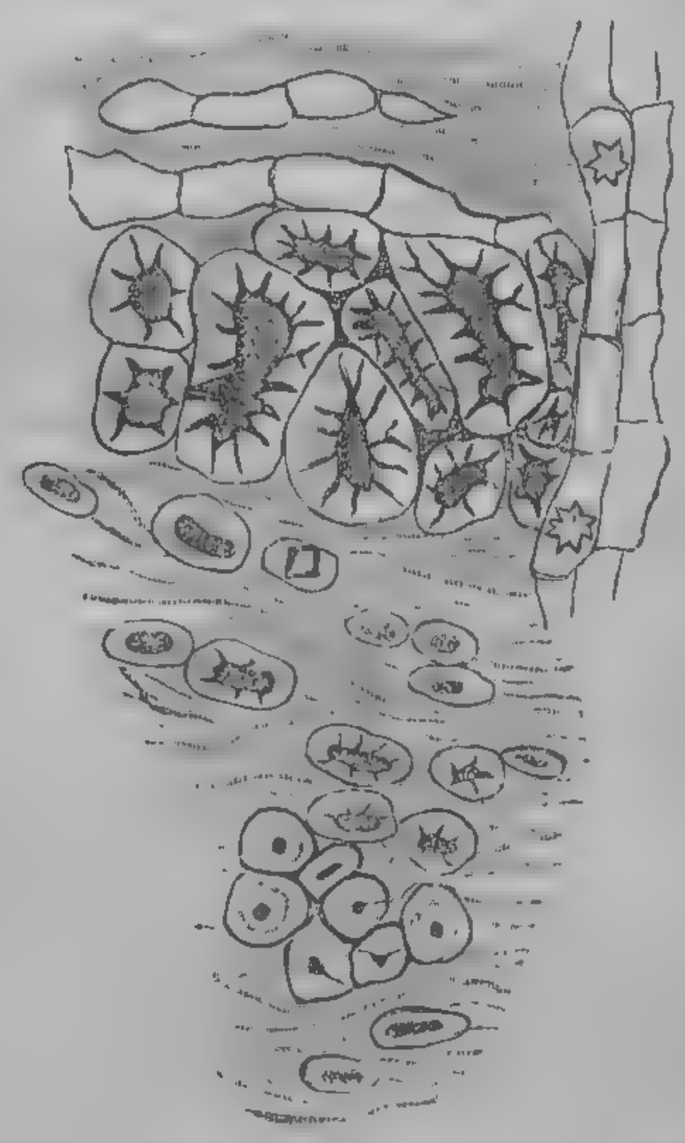


Fig. 122. Seifenrinde von Maracaibo. Querschnitt durch die Mittelrinde.

während aus dem Filtrate davon die Quillajasäure in Flocken gefällt wird. Durch anhaltendes und wiederholtes Erwärmen der Quillajasäure mit Barytlösung verliert erstere ihre Giftigkeit. Deshalb und aus anderen Gründen ist Kobert geneigt anzunehmen, dass das Saponin eine ungiftige Modifikation der Quillajasäure ist. 4. Sapotoxin, ebenfalls giftig, gewann Kobert aus dem Filtrat von dem quillajasauren Bleiniederschlag durch Fällung mit basischem Bleiacetat. Das Sapotoxin reagirt neutral, es ist löslich in heissem, absolutem Alkohol und fällt Eiweissstoffe nicht. Die beiden letztgenannten Stoffe bedingen die medicinische Wirksamkeit der Quillajarinde.

Verfälschung. Da das Arzneibuch die Verwendung der Quillajarinde in Stücken vorschreibt, ist der Apotheker gegen manche Verfälschungen, denen die in der Technik beliebte Verwendung in zerkleinertem Zustande (s. oben) Thür und Thor öffnet, geschützt. Trotzdem ist eine Untersuchung der Rinde mindestens mit der Lupe und speziell die des Querschnitts geboten. Es befindet sich nämlich seit etwa 4 Jahren als Seifenrinde von Maracaibo eine Rinde im Handel, die als Ersatz der zuweilen theuren und seltenen Quillajarinde empfohlen wird. Dieselbe ist weit weniger gehaltreich wie die echte Rinde, der sie im Aeusseren nicht unähnlich ist. Sie besteht aus flachen oder schwach rinnenförmigen Stücken, die etwa 5—6 mm dick sind. Sie sind aussen mit dünnem,

weisslichem Kork bedeckt; wo diese Farbe abgerieben ist, erscheint sie rothbraun. Auf dem Querschnitt und auf der feinstreifigen Innenfläche ist sie gelb. Die fein schachbrettartige Zeichnung fehlt dem Bast, derselbe erscheint unter der Lupe gleichförmig gelb. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Aussen- und Mittelrinde in ausgedehntem Maasse sklerosirt ist. Die Faserbündel des Bastes sind klein, die einzelnen Fasern lassen deutliche Schichtung erkennen. Sie sind von Kammerfasern begleitet. Die Markstrahlen sind 2—3reihig, in ihren radialgestreckten Zellen erkennt man kleine Drusen von Kalkoxalat.

Anwendung. Die Quillajarinde findet sehr ausgedehnte Verwendung zum Waschen, besonders gefärbter Zeuge, und hat in dieser Beziehung die Seifenwurzel und Seifenbeeren (Sapindus) fast verdrängt. Man benutzt sie besonders, wenn die Farben die Verwendung alkalisch reagirender Seifenlösungen nicht vertragen. Zum Waschen wird auch ein Extrakt der Rinde, Panamin, und eine weingeistige Tinktur verwendet. Im wässerigen Aufguss ist die Rinde ein ausgezeichnetes Mittel zum Reinigen alter Oelgemälde. — Aeusserlich wird sie in der Medicin als Kopfwaschwasser, bei übelriechendem Schweiss und gegen Ekzeme benutzt. — Innerlich ist sie neuerdings von Kobert als Ersatz der Senega empfohlen worden, da sie besser vertragen werden soll. Man verwendet sie als Dekokt 5,0 : 200,0. Wie bereits erwähnt, wird ihre Verwendbarkeit durch den Gehalt an Quillajasäure und Sapotoxin bedingt.

Crocus.

Safran; Crocus orientalis; Stigmata Croci; Safran; Saffron.

Die gesättigt braunrothen Narben des *Crocus sativus*; sie sollen von kräftigem Geruche und gewürzhaftem, bitterem Geschmacke sein. In einem Gemische von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniakflüssigkeit aufgeweicht, erscheinen die Narben als durchschnittlich 3 cm lange, an einem Ende erweiterte, gezähnte und seitlich aufgeschlitzte Röhren. Die blassgelben Griffel, welche jeweilen 3 Narben tragen, dürfen nur in geringer Menge vorhanden sein.

100000 Theile Wasser werden beim Schütteln mit 1 Theile Safran rein und deutlich gelb. Bei 100° getrocknet, verlieren 100 Theile Safran nicht über 14 Theile; 100 Theile der entwässerten Probe hinterlassen beim Verbrennen höchstens 7,5 Theile Asche.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Die Verwendung des Safran als Arzneimittel ist eine sehr alte, er wird schon im Papyrus Ebers (16. Jahrh. v. Chr.) als solches genannt, doch stand sonst im Alterthum seine Verwendung als Farbe und Gewürz mehr im Vordergrund. Im Hohenlied Salomonis kommt er als Karkôm vor, mit welchem Ausdruck wahrscheinlich das griechische *κρόκος* und das lateinische crocum zusammenhängen. Der Name Safran ist von den Arabern entlehnt, wo safra gelb heisst. Dieses letztere Volk hat sich die Ausbreitung des Safran nach Westen sehr angelegen sein lassen, im 10. Jahrh. wird er in Spanien angebaut, von wo sich im Mittelalter ein grosser Theil des übrigen Europa damit versorgte. Daneben wird behauptet, dass die Safrankultur in England und Frankreich durch Kreuzfahrer eingeführt sei. Im Mittelalter blühte die Kultur besonders in Italien, Spanien und Oesterreich, sodass Safran nach dem Orient ausgeführt wurde. In Gâtinois wurde sie erst im 17. Jahrh. eingeführt. — Fast ebenso alt, wie die Verwendung des Safran ist die Gewohnheit, ihn zu verfälschen: Dioscorides und Plinius berichten darüber und in Nürnberg wurden wiederholt Safranfälscher mit der gefälschten Waare verbrannt oder lebendig begraben, doch war daselbst gestattet, dem Centner 8 1/3 Pfund „Feminell“ beizumengen.

Abstammung. Crocus sativus Smith syn. C. sativus L. *α.* autumnalis (Familie der Irideae, Unterf. d. Ixieae, Tribus der Croceae) hat einen von trockenen, faserigen Blattresten umhüllten Knollen, der zunächst eine Anzahl nicht grüner Niederblätter trägt, an die sich ein Büschel nach oben grüner, schmaler Blätter schliesst. Im Herbst erscheinen 1—2 Blüthen, von denen jede fast bis zur Länge der Perigonröhre von einer zweiblättrigen Scheide umhüllt ist. Blüthenstiel bis 2 cm lang, Perigon 10—15 cm lang, blass violett mit dunkleren Streifen, am Schlunde bärtig, die Abschnitte oblong, stumpf. Die 3 Antheren etwa halb so lang als der Saum des Perigons. Der Griffel etwas länger als die Röhre des Perigons, die 3—3,5 cm langen Narben zwischen den Zipfeln des Perigons herabgebogen. Diese Narben bilden die Droge. (Fig. 123.) — Heimisch wahrscheinlich in Kleinasien, Vorderasien und Griechenland, vielleicht auch in Italien. Es wird angenommen, dass der in den Abruzzen wachsende Crocus Orsinii Parlatore die Stammpflanze der kultivirten ist. (Genaueres über den Aufbau der Pflanze bei Flückiger, Pharmakognosie.)

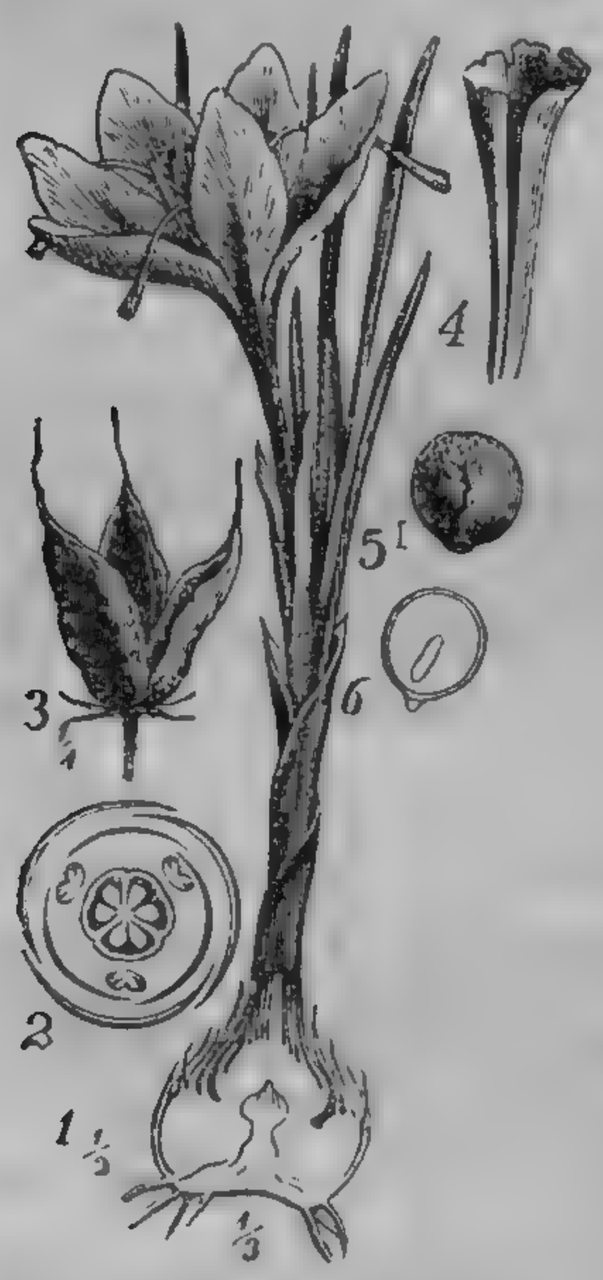


Fig. 123. Crocus sativus Smith. 1. Blühende Pflanze mit durchschnittenem Knollen. 2. Diagramm der Blüthe, 3. geöffnete Kapsel, 4. Narbe, 5. Same, 6. derselbe durchschnitten (nach Moeller).

Kultur. Ueber ältere Kultur ist unter *Geschichtliches* Einiges mitgetheilt. Jetzt werden die grössten Mengen in Spanien angebaut, namentlich in La Mancha, unweit Huelva, am Golf von Cadiz, in der Provinz Albacete, im nördlichen Theile von Murcia, bei Novelda nordwestlich von Alicante, sowie auf den Inseln Palma und Mallorca. Der Hauptmarkt für Spanien ist Valencia, während Alicante und Novelda wegen der häufigen Verfälschungen an Ruf eingebüsst haben. — Die nächstbedeutendste Kultur findet sich im franz. Arrondissement Pithiviers-en-Gâtinois, nordöstlich von Orléans statt. Die Ernte beträgt hier meist nicht über 4000 kg, und man bezieht noch spanischen Safran dazu, um ihn dem französischen beizumengen. Von geringerer Bedeutung sind die Kulturen in Oesterreich, dessen Safran doppelt soviel werth war, wie französischer, Griechenland (50—60 kg jährlich), Türkei, Italien (Appeninen), Kaschmir. Neuerdings in Pennsylvanien unternommene Versuche sollen gute Resultate ergeben haben.

In Gâtinois währt die Ernte im October 2—3 Wochen und ist sehr mühsam, da die Blüthen nur 2 Tage dauern, also möglichst bald nach dem Aufblühen gepflückt werden müssen. Man nimmt die Narben sofort aus den Blüthen und trocknet sie auf einem Haarsiebe kurze Zeit über Kohlenfeuer. Zu einem Kilo trocknen Safrans sind 70—80000 Blüthen erforderlich. Diese mühsame Art der Einsammlung u. s. w. hat die Kultur an vielen Orten, wo sie sonst blühte eingehen lassen.

Beschreibung. Der Safran besteht in der besten Sorte aus den lose in einander gewirrten, satt braunrothen Narben, von denen nicht allzuviele noch vereinigt am oberen hellgelben Griffelende sitzen dürfen. In der trockenen Droge sind die Narben zusammengedrückt. Sie sind am unteren Ende heller gefärbt und dünn, am oberen Ende dunkelroth, rinnig, plattgedrückt, keilförmig erweitert, aufgeschlitzt, am Endrande kleingelappt, häutig, biegsam, zähe. Der Geruch ist stark gewürzhaft, fast narkotisch, der Geschmack bitterlich gewürzhaft, etwas scharf. Die Gestalt tritt nach dem Aufweichen in Wasser oder noch besser, nach Vorschrift des Arzneibuchs, unter einem Zusatz von Ammoniak deutlich hervor.

Auf dem Querschnitt zeigt der Safran unter dem Mikroskop einen höchst einfachen Bau und ein zart zelliges, locker verbundenes Parenchym, beiderseits von einer wenig differenzirten Epidermis überzogen, in der Mitte spärliche kleine Gefässbündel mit Spiroiden. Die Epidermis ist von einer Cuticula überzogen, die sich leicht ablöst. Schabt man in der Nähe des Saumes von einer in Wasser erweichten Narbe etwas von

der Oberhaut ab, so werden die Papillen, die das gelappte Ansehen des Narbenrandes ausmachen, deutlich. (Fig. 124.)

Die Zellen der Epidermis, also auch die Papillen, sind äusserst fein gekörnt. Alle Zellen enthalten den charakteristischen, feurig rothen, in dünnen Schichten guttigelben Farbstoff, der in der lebenden Narbe nach Molisch im Zellsaft gelöst ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung stösst man häufig auf die runden Pollenkörner.

Bestandtheile. Crocin oder Polychroit ist der wichtigste Bestandtheil des Safrans, der Farbstoff, der seine Verwendung bedingt. Zu seiner Gewinnung erschöpft man den Safran erst mit Aether, dann mit Wasser, schüttelt den wässerigen Auszug mit Knochenkohle, die den Farbstoff aufnimmt. Die gewaschene und getrocknete Kohle wird darauf mit starkem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung resultirt das Crocin als spröde, gelblich braune Masse, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefel- und Salpetersäure lösen es mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit in braun übergeht, Salzsäure löst mit gelber Farbe.

Bleiessig, Kalk- und Barytwasser zersetzen das Crocin in der Wärme in Crocetin und Zucker[1]). Formel des Crocins: $C_{44}H_{70}O_{28}$, des Crocetins: $C_{34}H_{46}O_9$ (Kayser 1884). Ausser im Safran findet sich das Crocin in den chinesischen Gelbschoten und in der Fabiana indica. — In dem ätherischen Auszuge aus dem Safran findet sich Picrocrocin oder Safranbitter $C_{33}H_{66}O_{17}$. Es bildet prismatische Krystalle, die farblos sind und bitter schmecken. Kayser betrachtet es wie auch das Crocin als Glykoside. Bei seiner Spaltung wird Safranöl und Zucker erhalten. Das Safranöl hat die Formel $C_{10}H_{16}$, gehört zu den Terpenen.

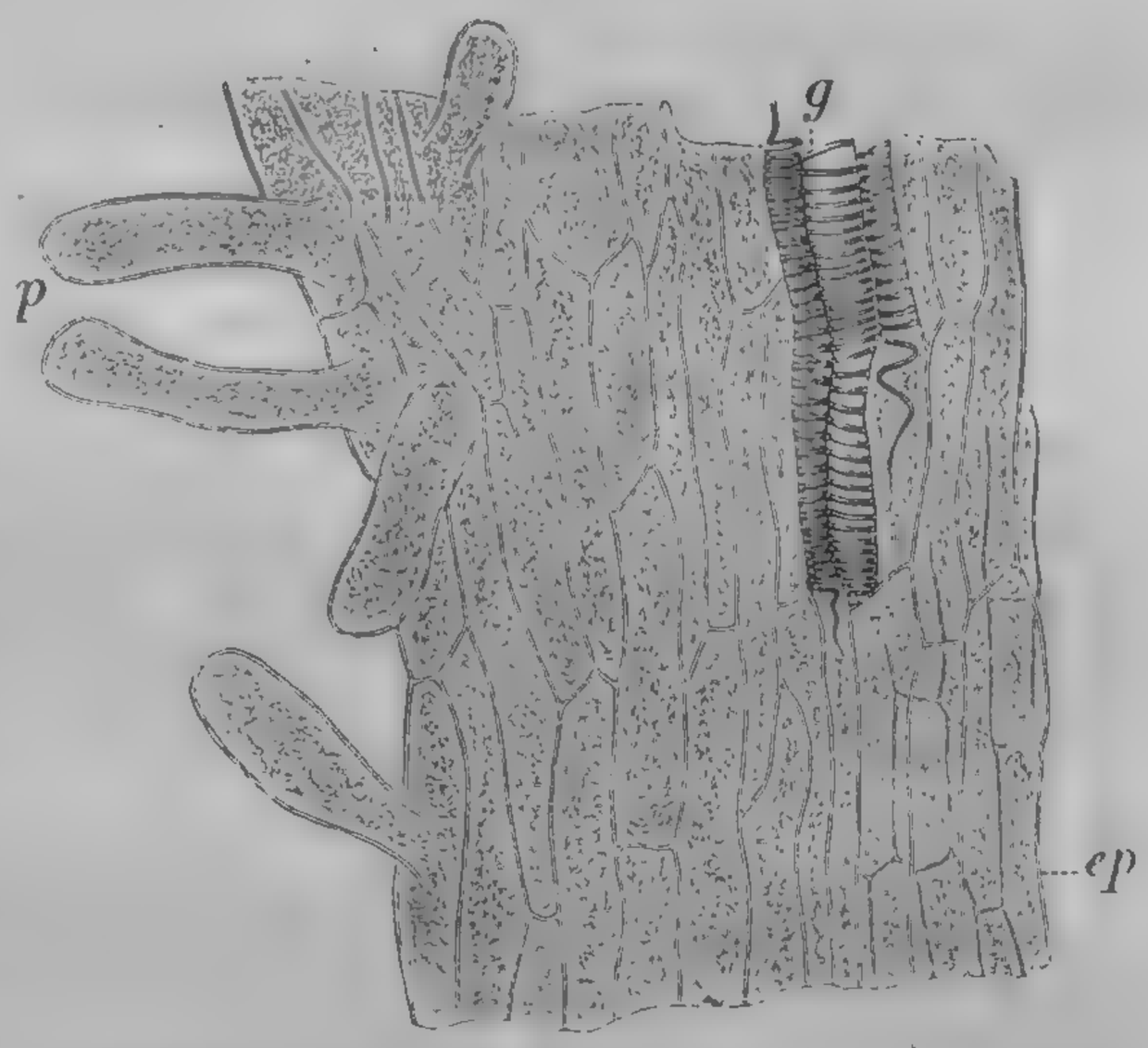


Fig. 124. Stückchen der Safrannarbe in der Flächenansicht. p die Pepillen, g Spiralgefässe, ep Oberhaut 300 mal vergr. (nach Moeller).

Nach Koenig enthält der Safran: 16,07 Proc. Wasser, 11,74 Proc. Stickstoffsubstanz, 0,61 Proc. flüchtiges ätherisches Oel, 3,22 Proc. Fett, 15,36 Proc. Zucker, 44,36 Proc. sonstige, stickstofffreie Stoffe, 4,37 Proc. Holzfaser, 4,37 Proc. Asche. Ueber die Menge der Asche gehen die Angaben weit auseinander: Niederstädt erhielt aus reinem Orléans-Safran 5,84 Proc. Asche und 14 Proc. Wasser, aus bestem Barcelona-Safran 10,30 Proc. Asche und 16,70 Proc. Wasser; als ungenügend beanstandete Barcelona-Waare enthielt: I. 14,65 Proc. Asche und 15,80 Proc. Wasser, II. 13,80 Proc. Asche und 19,80 Proc. Wasser, III. 14,90 Proc. Asche und 17,60 Proc. Wasser. Kuntze fand bei einer grossen Anzahl Sorten den Aschengehalt von 4,48—6,69 Proc. schwanken. E. Schmidt constatirte das Vorkommen von Aluminium in der Asche, er fand in 2 unverdächtigen Sorten aus Südfrankreich:

---

[1]) Der früher Crocose genannte Zucker besteht nach E. Fischer ganz oder zum grössten Theile aus Dextrose.

	I	II
Wasser (bei 100—105° getrocknet)	9,66 Proc.	9,59 Proc.
Asche	5,97 „	7,38 „
Bestandtheile, die in heissem Wasser löslich sind:	56,76 „	57,40 „
Al_2O_3	0,115 „	0,123 „

Biel fand in unzweifelhaft reinem Safran 0,283 Proc. Thonerde. Im Allgemeinen wird man sagen können, dass die Forderung des Arzneibuches von 14 Proc. Wasser und 7,5 Proc. Asche eine nicht zu harte ist, wenn schon vereinzelt Safransorten mit mehr Asche vorkommen mögen. — Kuntze ermittelte die in Aether löslichen Bestandtheile als zwischen 3,54 Proc. und 14,40 Proc., die in Alkohol löslichen zwischen 46,86 und 52,42 Proc. schwankend.

Handelssorten. Je nach der Herkunft werden eine ganze Anzahl Sorten unterschieden; für den Handel haben nur die folgenden Bedeutung:

1. Oesterreichischer Safran, jetzt angeblich gar nicht mehr vorkommend, war früher der geschätzteste, da er nur aus Narben bestand.

2. Französischer oder Gâtinois-Safran, dem österreichischen wenig nachstehend und allein zum pharmazeutischen Gebrauch geeignet. Man unterscheidet in Frankreich selbst 2 Sorten: Safran d'Orange (à la mode), der durch künstliche Wärme getrocknet ist und eine besonders lebhafte Farbe hat und Safran comtat, den an der Sonne getrockneten, weniger geschätzten. Der französische Safran ist häufig mit spanischem vermengt.

3. Spanischer Safran, meist künstlich mit Fett überzogen, um ihm ein lebhafteres Ansehen zu geben, besonders die Alicantewaare soll fast immer verfälscht sein[1]).

Prüfung. Ueber die vom Arzneibuch vorgeschriebene Bestimmung des Aschen- und Wassergehaltes ist bereits oben gesprochen worden. Ferner wird vorgeschrieben, dass 100000 Th. Wasser durch 1 Th. Safran deutlich und rein gelb gefärbt werden, zum Beweise, dass dem Safran nicht ein Theil seines Farbstoffes entzogen worden ist. So einfach diese Vorschriften auch im Gegensatze zu den zahllosen vorgeschlagenen und eingeführten Methoden, Verfälschungen des Safrans nachzuweisen, sind, so reichen sie doch aus, einen guten Safran zu erkennen. Die Hauptsache ist eben, die Augen aufmachen und sich die Waare ganz genau ansehen, es muss dann schon eine sehr raffinirte Fälschung sein, der man nicht wenigstens bald auf die Spur kommt.

Während der Apotheker als Käufer einen solchen verdächtigen Safran einfach zurückweisen wird, ohne genöthigt zu sein, der Verfälschung weiter nachzugehen, kann er doch andererseits als gerichtlicher Experte leicht in die Lage kommen, über einen verfälschten Safran ein genaues Urtheil abgeben zu müssen und es ist deshalb nöthig, auf die **Verfälschungen** des Safrans etwas genauer einzugehen, ohne natürlich an diesem Orte eine erschöpfende Darstellung der sehr umfangreichen Materie geben zu können. Ausser den vom Arzneibuch angegebenen Prüfungen werden folgende angeführt: 1) 0,01 des Safrans (kleingeschnitten oder gepulvert) mit conc. Schwefelsäure übergossen, färbt dieselbe für kurze Zeit schön blau. Diese Blaufärbung wird durch das Crocin verursacht, kommt aber nicht diesem Körper allein zu, so dass man nur sagen kann, wenn die Färbung nicht oder nicht rein auftritt, so ist dem Safran ein anderer Körper substituirt oder beigemengt. 2) Safran mit Chloroform eine Minute geschüttelt, färbt dasselbe nur ganz schwach gelb, während die meisten Verfälschungsmittel stark gelb färben. 3) Petroläther wird durch reinen Safran (ohne Griffel) gar nicht oder nur ganz schwach gelb gefärbt. 4) Ein mit Fett oder Glycerin bestrichener Safran macht zwischen Papier gedrückt Flecke.

Es sind in den letzten 10—12 Jahren 15 verschiedene Methoden der Fälschung nachgewiesen worden und zwar einige derselben recht häufig:

---

[1]) Es erscheint nicht überflüssig, auf eine Anzahl Körper hinzuweisen, die ihrer gelben oder gelbrothen Farbe wegen ebenfalls den Namen Crocus, Safran oder dgl. führen oder führten. Crocus Antimonii und metallorum = Stibium oxydatum fuscum, Crocus Martis adstringens, aperiens, vitriolatus verschiedene rothe Eisenoxyde, Crocus Saturni = Minium, Crocus Salis = Aurum oxydatum, Crocus indicus = Rhiz. Curcumae, Azafrancillo de Mexico = Wurzel der Escobedia scabrifolia L. (Scrophularineae), Kap-Safran = getrocknete Blüthen von Lyperia crocea Eckl. (Scrophularineae).

1. Der Safran ist mit solchem gemengt, der seines Farbstoffes beraubt ist, oder besteht ausschliesslich aus solchem. Ein solcher Safran ist meist spröde und hat nicht die Färbekraft des reinen (vgl. Arzneibuch). Oft ist solcher extrahirte Safran wieder gefärbt mit „Rouge soluble“ (Sulfonatriumroccellin) (färbt Wasser röthlich orange) oder dem giftigen Dinitrokressolkalium.

2. Es sind dem Safran in zu grosser Menge die hellgelben Griffel und andere Theile der Safranblüthe beigemengt. Zerschnittene Blumenblätter und Staubgefässe erkennt man beim Einweichen, die letzteren, wenn man sie aufschlitzt, an den zahlreichen Pollenkörnern.

3. Der echte Safran ist mit Honig, Glycerin oder fettem Oele beschwert: giebt auf Papier Flecke.

4. Er ist ausserdem mit Zucker oder mineralischen Substanzen (25—30 Proc. schwefels. Baryt, 30 Proc. kohlens. Kalk, 23 Proc. Gips u. s. w.) beschwert. Solche Gewichtsvermehrungen sind bis zu 50 Proc. vorgekommen. Abspülen mit Wasser oder Aschenbestimmung. Meist ist der krustenförmige Ueberzug schon bei schwacher Vergrösserung zu sehen.

Fig. 125. Narben von Crocus sativus (nach Planchon).

Fig. 126. Narben von Crocus vernus (nach Planchon).

5. Die erwähnten hellgelben Griffel des Safran bildeten unter dem Namen Feminell einen besonderen Handelsartikel.

6. Es sind dem Safran die Narben anderer Safranarten beigemengt: sie sind meist kürzer. Die Narben von Crocus vernus sind vorn tutenförmiger und tiefer gekerbt, die von Crocus speciosus sind gabelspaltig getheilt. Es fehlt diesen Narben das Färbevermögen.

7. Fasern gepökelten und geräucherten Rindfleisches erkennt man beim Aufweichen.

8. Gefärbte Strahlenblüthen von Calendula officinalis L. (Compositae), die geradezu als *unechter Safran* bezeichnet werden. Benutzte man zur Färbung dinitrocresolsaures Natron, so wird Petroläther in wenigen Minuten intensiv gelb. Die Fälschung ist auch beim Einweichen in Wasser leicht zu erkennen. Die Asche von Calendula ist intensiv grün.

9. Die Blüthen des „Saflor“ Carthamus tinctorius L., die auch in kleinen Kuchen allein einen Handelsartikel bilden. Sie sind ebenfalls beim Aufweichen zu erkennen: die Asche ist rothbraun gefärbt.

10. Andere zerschnittene Blüthen: Papaver Rhoeas L., Punica granatum L., Scolymus Hispanicus L., Arnica montana L.

11. Zerschnittene, mit Carmin gefärbte und mit Kalk beschwerte Blätter grasartiger Pflanzen (Carex capillaris?).

12. Mit einem Eosin-Azofarbstoff gefärbte Keimpflanzen einer Papilionacee (Wicke?)

13. Mit Gummi, Kreide und Carmin beschwerte Gramineenkeimlinge.

14. Aehnlich behandelte zerfaserte Algen.

15. Sandelholz.

16. Curcuma. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen gelben Fleck, der mit etwas Borax und Salzsäure braun wird und beim darauffolgenden Betupfen mit Ammoniak in Blauschwarz übergeht.

Alle diese Verfälschungen sind bei unzerkleinertem Safran beobachtet; weit schwieriger ist es natürlich noch, bei einem gepulverten Safran zu einem sicheren Urtheil zu gelangen. Eine beliebte Manipulation ist es, den Safran zu trocknen und den Trockenverlust beim Pulvern durch Sandelholz zu ersetzen. Zur Nachweisung einer Verfälschung von gepulvertem Safran empfehlen Bietsch und Coreil folgendes Verfahren. Auf eine kleine Menge des Pulvers, das man auf dem Objektträger ausgebreitet hat, bringt man einen Tropfen conc. Schwefelsäure, bedeckt mit dem Deckgläschen und betrachtet schnell bei schwacher Vergrösserung. Jedes Safranpartikelchen zeigt sich dann von einer blauen Zone umgeben, alle Stückchen, bei denen dieselbe fehlt, sind nicht Safran. Ferner bringt man zu einer Prise des Pulvers 10 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 3 Th. Glycerin, lässt einige Augenblicke kochen, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, lässt absetzen und untersucht den Absatz unter dem Mikroskop. Alle Safranpartikelchen zeigen sich vollständig entfärbt, während z. B. Blüthentheile anderer Pflanzen die Farbe mehr oder weniger bewahrt haben. Da ferner der Safran keine Gerbsäure enthält, so darf auf Zusatz von Ferrisalzen zu einem wässerigen Auszug nur eine rothbraune Färbung auftreten.

Als *Safransurrogat* oder *chemischer Safran* sind verschiedene Gemenge im Handel, z. B. 4 Th. Weizenmehl, 2 Th. Safran, 2 Th. Curcuma, 1 Th. Sandelholz und etwas Gewürz. Am häufigsten kommt unter diesem Namen das nach Weyl giftige Dinitrokresolkalium oder -ammonium vor, dessen Verwendung zu Nahrungs- und Genussmitteln durch verschiedene Verordnungen verboten ist.

Aufbewahrung. Man bewahrt den Safran vor Licht geschützt in Glashäfen oder Blechbüchsen auf. Das Pulver muss in gut verkorkten Gefässen aufbewahrt werden.

Anwendung. Der Safran wird als schmerz- und krampfstillendes, und als die Menstruation und Wehen antreibendes Mittel in Dosen von 0,1—0,3—1,0 gr angewendet, äusserlich zu Umschlägen bei Entzündung von Drüsen, Panaritien u. s. w. In grossen Gaben, 5—15 gr, soll er Abortus bewirken.

Er ist in Substanz mehr Volksmittel, sonst Bestandtheil einiger Mischungen: Tct. Opii croc., Empl. Galbani crocat. etc. — In der Hauswirthschaft wird er hin und wieder zum Färben, endlich aber nur selten noch als Gewürz angewendet.

Cubebae.

Kubeben; Schwindelkörner; Baccae s. Fructus Cubebae; Piper caudatum; Cubèbes Poivre à queue; Cubebs.

Die vor der Reife gesammelten, kugeligen, bis 5 mm Durchmesser erreichenden Früchtchen der *Cubeba officinalis*. Die dunkel-graubraune, runzelige, 0,25 mm dicke Fruchtwand ist in ein gegen 1 cm langes, kaum 1 mm dickes Stielchen ausgezogen; am Scheitel zeigt die Frucht 3 bis 5 oft undeutliche Narbenlappen. Die helle, zerbrechliche, innere Fruchtschicht schliesst einen einzigen, nur an ihrem Grunde befestigten, ge-

wöhnlich eingeschrumpften Samen ein. Kubeben schmecken durchdringend gewürzhaft, nicht scharf, aber zugleich etwas bitterlich.

Die Stiele des Fruchtstandes sind zu beseitigen.

Geschichtliches. Die früheste sichere Kenntniss der Cubeben verdanken wir den Arabern, bei denen sie „*Kababah*“ hiessen. Masudi (10. Jahrh.) wusste, dass sie von Java stammen. Der heiligen Hildegard (13. Jahrh.) waren sie als *Cubebo* bekannt. Der Strauch wurde 1781 durch den jüngeren Linné bestimmt. Neben der Verwendung als Arzneimittel benutzte man sie vielfach als Gewürz, was ihrer Ausbreitung sicher besonders förderlich gewesen ist. Zu Anfang des 19. Jahrh. waren sie in Vergessenheit gerathen und englische Aerzte lernten sie auf Java von Neuem kennen. — Das ätherische Oel der Cubeben findet sich 1609 im Inventar der Rathsapotheke zu Braunschweig genannt. Das Cubebin stellten Soubeiran und Capitaine zuerst 1839 dar.

Abstammung. Piper Cubeba L. fil., syn: Cubeba officinalis Miq. (Familie der Piperaceae), der Cubebenpfeffer, ist ein bis 6 m hoch kletternder holziger Strauch

Fig. 127. Piper Cubeba L. fil. (nach Baillon).

mit gabelig verzweigten Aesten, der an den verdickten Knoten kurzgestielte, lederige, am Grunde schiefherzförmige, kahle Blätter trägt. Die Blüthen sind zweihäusig. Die männlichen Pflanzen haben schlanke, walzenförmige Aehren mit schildförmigen Deckblättern, auf deren Innenseiten 2 oder 3 Staubgefässe sitzen. Die weiblichen, dickeren Aehren tragen die nackten Fruchtknoten in der Achsel eiförmig abgerundeter Deckblätter. (Ueber den Aufbau der Pflanze vgl. Müller, Medicinalflora, S. 276.) (Fig. 127.)

Die Pflanze ist sicher heimisch auf Java, vielleicht auch auf Sumatra und Borneo. Man pflanzt sie gern in den Kaffeeplantagen an, wo sie sich an

den Bäumen, die den Kaffeebäumen Schatten geben sollen, in die Höhe rankt. Man kultivirt sie auf Java im Osten der Insel, im Süden in den Residentien Bagelen und Banjoemaas, im Norden bei Soebang und Krawang, im Nordwesten in der Residentie Bantam und im Süden Sumatras. Neuerdings wird sie auch auf den Antillen gepflanzt.

Beschreibung. Man sammelt die Cubeben vor der Reife, sie sind alsdann kugelig, von ungefähr 5 mm Durchmesser, oft am Grunde eingefallen, sehr wenig zugespitzt. Nach dem Trocknen sind sie durch Einschrumpfen der fleischigen Fruchtwand runzelig, graubraun oder schwärzlich, häufig aschgrau bereift. Sie bilden dann 5 mm im Durchmesser haltende, kugelige, in den bis 1 cm langen (oft aber kürzeren) Fruchtstiel ausgezogene Körner, die an der Spitze oft Reste der Narbenlappen erkennen lassen. Die Schale ist etwa 0,5 mm dick, ihr Endocarp ist sklerosirt. Sie umschliesst einen meist unentwickelten, geschrumpften, nur an der Basis angewachsenen Samen. Ist der Same entwickelt, so erkennt man im obersten Theile des Perisperms das kleinere, hellgefärbte Endosperm mit dem Embryo. In der Droge ist der Same meist zu einer schwarzen, formlosen Masse geschrumpft.

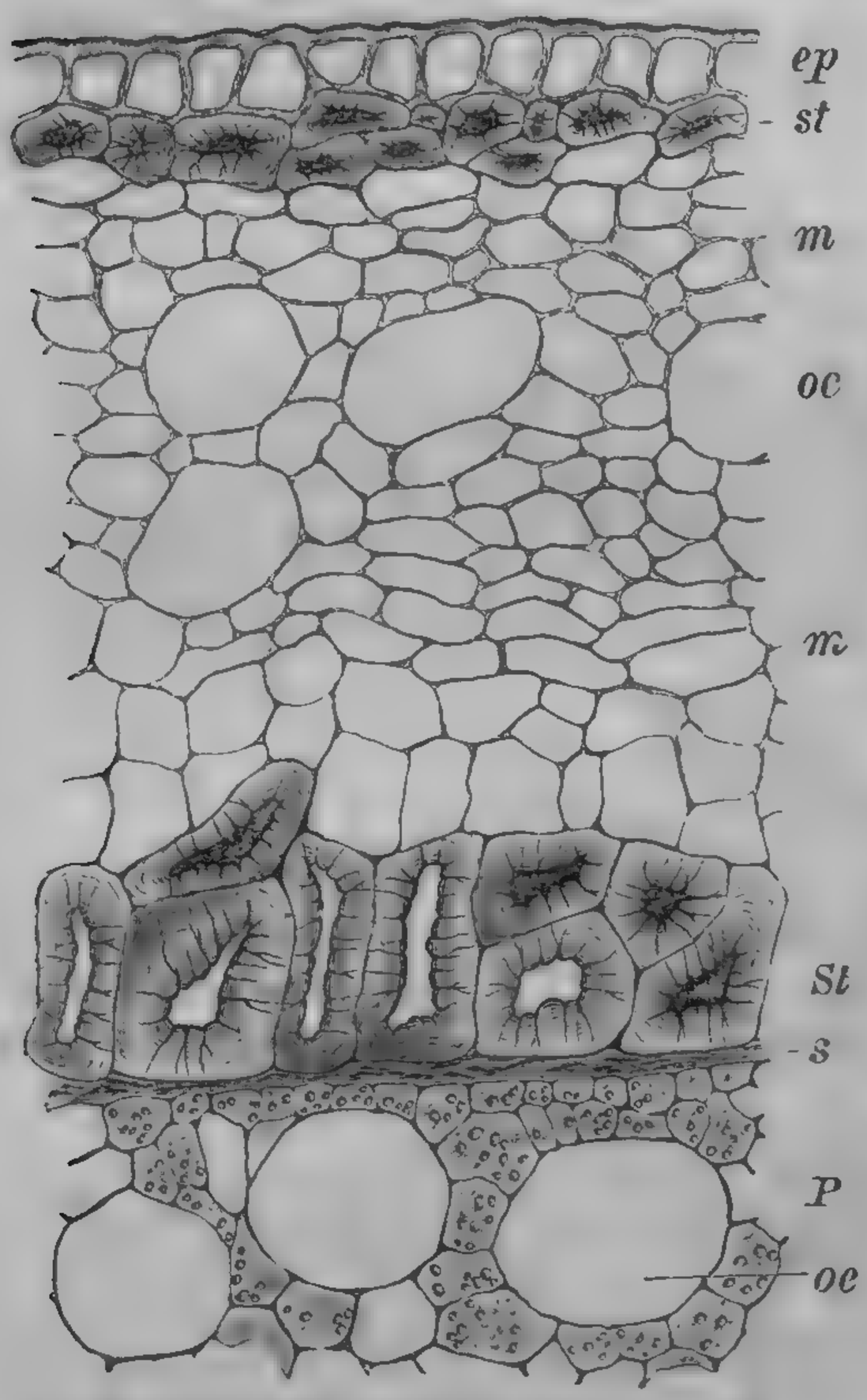


Fig. 128. Querschnitt durch eine Cubebe. ep Oberhaut der Fruchtschale, st äussere, St innere Steinzellenschicht, m Mesocarp mit Oelschläuchen oe, s Samenschale, P Perisperm mit Oelschläuchen oe (nach Moeller).

Unter der Epidermis liegt eine meist einfache, nicht geschlossene Reihe kleiner Steinzellen. Das zartwandige Mesocarp führt Stärke, Oel und hier und da Kryställchen (Cubebin), ausserdem noch in besonderen grösseren Räumen ätherisches Oel. Das Endocarp, die Steinschale, besteht aus grossen, stark verdickten, porösen Steinzellen. Die die Samenschale bildenden Zellschichten sind stark zusammengefallen. Das Gewebe des Samens enthält Stärke, ebenfalls kleine Krystalle und Oel in grossen Räumen. Die Cubeben riechen eigenthümlich und schmecken gewürzhaft, etwas bitter. (Fig. 128.)

Bestandtheile. Sie enthalten 12—16 Proc. ätherisches Oel, das Cubeben, spez. Gew.: 0,918 bei 15°. Nach E. Schmidt besteht dasselbe aus zwei Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{15}H_{24}$, von denen das eine, das leichte Cubebenöl, bei der Destillation mit Wasser vorwiegend zuerst übergeht; dünnflüssig, Siedepunkt bei 220°, spez. Gew. 0,915. Das andere, das schwere Cubebenöl, ist dickflüssiger, siedet bei 250°, spez. Gew. 0,937. Beide lösen sich klar in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen, in 27 Th. gewöhnlichem und in 18 Th. absolutem Weingeist.

Leitet man getrocknetes Salzsäuregas in Cubebenöl, so erstarrt es allmählich zu einer Krystallmasse, welche in farblosen, langen, schiefwinkligen Prismen erhalten werden kann. Formel: $C_{15}H_{24}2HCl$. Sie sind geruch- und geschmacklos, neutral. Spez. Gew. 0,801. Schmelzpunkt 120—125°. Mit Jodpentabromid tritt eine sehr heftige Reaktion ein unter starker Effervescenz und Spritzen. Es nimmt dabei dunkelgrüne Farbe an. Aehnliche Reaktion tritt ein beim Versetzen von Cubebenöl mit Jod. Vermischt man eine Lösung von Cubebenöl und Schwefelkohlenstoff zu gleichen Theilen mit einem abgekühlten Gemenge von gleichen Theilen conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht eine blaue Färbung. Conc. Schwefelsäure färbt das Cubebenöl grün-

lichgelb, dann orange und braunroth, bei gelindem Erwärmen carmoisinroth. Conc. Salpetersäure verwandelt es in ein braunes Harz, das z. Th. in Kali mit rother Farbe löslich ist. — Aus dem Oel älterer Cubeben scheidet sich bei anhaltendem Abkühlen der Cubebencampher ab, Formel $C_{15}H_{26}O$ (E. Schmidt), Schmelzpunkt 66,5°. Er ist das Hydrat des Cubebenöles.

Cubebin. Zu etwa 2,5 Proc. in den Cubeben enthalten. Zur Darstellung wird der beim Behandeln des gereinigten Cubebenharzes mit Kalilauge unlöslich gebliebene Rückstand wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln oder Blättchen ohne Geruch, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. Schmelzpunkt 125 bis 126° (Schmidt), Erstarrungspunkt 11°. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem wenig löslich. In 76 Th. absolutem Alkohol bei 20° löslich, in solchem von 0,85 spez. Gew. in 140 Th., in Aether bei 12° in 26,6 Th. löslich. Löslich ferner in Essigsäure, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. Formel $C_{10}H_{10}O_3$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird Piperinsäure, $C_8H_6O_4$, gebildet. Die nähere Formel des Cubebins ist nach Pomeranz $= C_6H_3O_2CH_2.(C_3H_4.OH)$. Schaer fand, dass das Cubebin alkaloidähnliche Reaktionen giebt und constatirte besonders gewisse Aehnlichkeiten mit dem Veratrin, Digitalin, Aconitin und Morphin.

Cubebensäure. Zur Darstellung werden die vom ätherischen Oel befreiten gepulverten Cubeben mit 92 proc. Weingeist extrahirt und der Weingeist abdestillirt. Bei Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt eine braungrüne Masse, die sich in eine Schicht von fettem Oel und eine festere harzige Schicht sondert. Von letzterer entfernt man noch darin enthaltenes flüchtiges und fettes Oel, indem man mit Wasser das erstere abdestillirt, während letzteres bei 12stündigem Stehen der Lösung in 3 Th. verdünntem Weingeist (5 Th. 90proc. Weingeist und 2 Th. Wasser) als grüne Oelschicht abgeschieden wird. Die alkoholische Lösung enthält dann etwa $6^1/_2$ Proc. vom Gewichte der Cubeben eines Gemisches von Cubebensäure, Cubebin und indifferentem Harz. Das Gemisch wird wiederholt mit Kalilauge digerirt, welche die Säure und das Harz aufnimmt, die man mit Salzsäure wieder abscheidet. Dann digerirt man mit Ammoniak, fällt mit Chlorcalcium und zerlegt den Niederschlag mit Salzsäure, worauf man schliesslich auswäscht, abpresst und über Schwefelsäure trocknet. Ausbeute etwa 1,7 Proc. vom Gewicht der Cubeben. Formel: $C_{13}H_{14}O_7$ (Schmidt), $C_{28}H_{30}O_7.H_2O$ (Schulze). Eine weisse, harzartige, bei 56° schmelzende Masse, die sich an der Luft bräunt. Fast geschmacklos, von wenig saurer Reaktion. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Ammoniak und Kalilauge. Bildet amorphe Salze, von denen die der Alkalimetalle in Wasser löslich sind. Die Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle entsprechen der Formel: $C_{13}H_{12}M_2O_7$. Conc. Schwefelsäure löst mit carmoisinrother Farbe, die neutrales Kaliumchromat in Grün verwandelt. — Die Cubeben enthalten 5,45 Proc. Asche (Warnecke), 56 Proc. Holzfaser, Extraktivstoff 9 Proc., Cubebin 5 Proc. (s. oben), wachsartigen Stoff 2 Proc., flüchtiges Oel 6 bis 15 Proc., Harz 14,5 Proc., Salze 10 Proc. (Hager).

Prüfung, Verwechselungen und Verfälschungen. Das Arzneibuch verlangt, dass häufig beigemengte Bruchstücke der Stiele des Fruchtstandes entfernt werden. Den Cubeben sind häufig andere Früchte beigemengt oder ihnen substituirt:

Reife Cubeben. Grösser, Samen besser ausgebildet, weniger runzelig. Geruch schwächer.

Cubeba canina Miq. Kleiner, Stiel kürzer als die Frucht, weniger runzelig.

Piper Lowong Bl. und Piper ribesioides Wall. Von echten Cubeben kaum zu unterscheiden.

Piper silvestre. Die Frucht ist grösser, der Stiel aber kürzer wie bei den Cubeben. Farbe heller, der Geruch an Macis erinnernd. Die Ableitung ist unsicher. (Pharm. Journ. and trans. 1885.)

Piper crassipes. Die Frucht ist grösser wie die Cubeben, der Stiel doppelt so lang, weniger runzlig, von dunkelbrauner Farbe. Enthält ein cajeputähnlich riechendes und stechend aromatisch schmeckendes Oel. (Pharm. Journ. and. trans. 1887.)

Piper nigrum L. Der *„schwarze Pfeffer“*, Früchte ungestielt, der Same mit dem Fruchtgehäuse verwachsen.

Daphne Mezereum L. Die Semina Coccognidii, ziemlich unwahrscheinlich, da sie viel zu selten sind.

Evodia rutaecarpa (Rutaceae). Die Früchte kommen als japanische Cubeben (Göschuyn) vor. Auf dem Querschnitt fünffächerig.

Daphnidium Cubeba N. ab E. (Lauraceae). Die Früchte enthalten einen

Samen mit zwei öligen Kotyledonen. Man führt unangenehme Krankheitserscheinungen (Erbrechen, Durchfall und Fieber), die beim Gebrauch von Cubeben beobachtet wurden, auf Beimengung mit diesen Früchten zurück. Sie enthalten 24,2 Proc. Fett. (Pharm. Journ. and trans. 1885, 1886.)

Myrtus Pimenta L. Das bekannte *„englische Gewürz"*. Meist grösser wie die Cubeben, ungestielt, mit dem Kelch gekrönt, 1—2samig, nicht netzrunzelig.

Rhamnus cathartica L. Die *„Kreuzbeeren"* mit leicht ablösbarem Stiel, vierfach stumpfkantig, viersamig.

Ausserdem sind als Verfälschung die nach Citronen riechenden Früchte einer Xanthoxylee beobachtet.

Während es nicht allzuschwer ist, zu constatiren, ob eine gekaufte Menge aus reinen Cubeben besteht, oder ob ihr fremde Samen beigemengt, ist das bei dem Pulver anders, zumal die meisten Substitutionen auch aus Piperaceenfrüchten bestehen, die im Bau von den Cubeben wenig abweichen. Es ist daher anzurathen, das Pulvern der Cubeben selbst vorzunehmen.

Pulver aus echten Cubeben liefert eine Tinktur, die mit conc. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung annimmt, die beim Vermischen mit Wasser in eine opalescirende dunkelblaue Farbe übergeht. Eine Tinktur aus den giftigen Daphnidiumfrüchten giebt bei gleicher Behandlung rothbraune Färbung und schmutziggelbe Opalescenz, während beim Vermischen mit Wasser nur ein schwaches Blau neben entschieden grüner Färbung hervortritt.

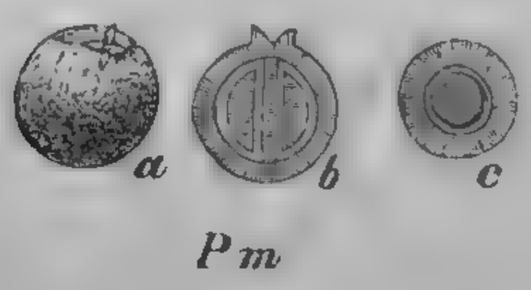


Fig. 129. Früchte von Myrtus Pimenta L. b verticaler Durchschnitt einer 2samigen Frucht, c Querschnitt einer einsamigen Frucht.

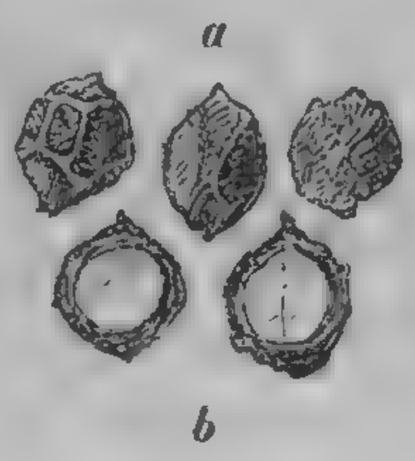


Fig. 130. Früchte von Mezereum, b vertical gespalten.

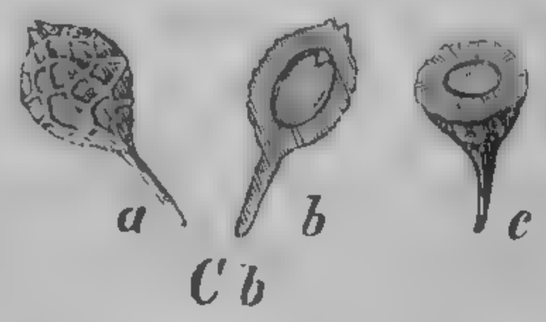


Fig. 131. a Cubebe, b im Längsschnitt, c im Querschnitt.

Fig. 132. Frucht von Piper nigrum L. b Querschnitt.

Fig. 133. Frucht von Rhamnus cathartica L.

Aufbewahrung. Die Cubeben werden in gläsernen oder weissblechenen Gefässen an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Das Pulvern der Cubeben ist wegen des Gehalts derselben an öligen und harzigen Stoffen eine schwierige Arbeit. Es genügt, sie in mittelfeines Pulver zu verwandeln, wobei man noch genöthigt ist, sie nach dem Zerstossen mit den Händen durch das Sieb zu reiben. Alte gelegene Waare lässt sich zwar leichter und feiner pulvern, dürfte aber zu medicinischen Zwecken nicht anwendbar sein. Ein Trocknen der Cubeben bei einer über die mittlere Temperatur weit hinausgehenden Wärme vor dem Pulvern ist nicht empfehlenswerth. Uebrigens soll man nicht zu viel des Pulvers vorräthig halten, weil sein flüchtiges Oel in kurzer Zeit verharzt.

Anwendung. Die Cubeben wirken als Stimulans, Anticatarrhale und Antiblennorrhagicum. Der widrige Geschmack und die reizende Wirkung auf die Magenschleimhaut erzeugen Ekel, Erbrechen, Leibschmerz, Durchfall und zuweilen Fieber und Ausschlag, doch fragt es sich, ob nicht Manches davon auf Rechnung beigemengter anderer Früchte zu setzen ist (vgl. Verfälschungen). Dosis 1,5 — 3,0 — 4,0, drei bis vier Mal täglich. Von den Bestandtheilen ist das Cubebin unwirksam, über die Wirkung des Cubebenöles sind die Ansichten getheilt, dasselbe findet sich im Harn nicht als solches, sondern nur im verharzten Zustande wieder. Der wirksamste Bestandtheil ist die Cubebensäure, die bei Gesunden häufiges Aufstossen, Blähungen, Wärmegefühl, geringe Zunahme der Pulsfrequenz und Körpertemperatur, stark vermehrte Harnsäureausscheidung in dem unter Harnzwang und Brennen entleerten Urin verursacht. Sie findet sich, wenn auch in geringer Menge im Urin und im Stuhlgang wieder. — Als Volksmittel nimmt man Cubeben gegen Kopfschmerzen, daher der Name *„Schwindelkörner"*.

Man nimmt sie als Pulver in Pillen oder in Gestalt des Extrakts.

Cuprum aluminatum.

Kupferalaun; Heiligenstein; Lapis divinus; Lapis ophthalmicus; Pierre divine.

16 Theile Kali-Alaun, 16 Theile Kupfersulfat, 16 Theile Kaliumnitrat werden in fein gepulvertem Zustande gemischt und durch mässiges Erhitzen in einer Porzellanschale geschmolzen, worauf man diese vom Feuer entfernt, eine vorher bereitete Mischung von 1 Theile mittelfein gepulvertem Kampher mit 1 Theile fein gepulvertem Kali-Alaun durch Rühren beimengt und das Ganze in eine Stäbchenform oder auf eine kalte Platte ausgiesst und in letzterem Falle die erkaltete Masse in Stücke zerbricht.

Hell-grünlichblaue, nach Kampher riechende Stücke oder Stäbchen, welche in 16 Theilen Wasser bis auf einen geringen, vor der Abgabe der Lösung durch Filtriren zu entfernenden Rückstand von Kampher löslich sind und in der Masse ungleichartige Theile nicht erkennen lassen sollen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Dieses Mittel wurde von dem französischen Augenarzte St. Yves zu Anfang des vorigen Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführt und fand unter der Bezeichnung *Lapis divinus St. Yves*, *Pierre divine de St. Yves* früher ausgebreitete Verwendung.

Darstellung. Die *gepulverten krystallisirten Salze* werden vorher in einem Mörser gut gemischt, darauf in einer Porzellanschale oder in einem porzellanenen Kasserol bei gelinder Wärme (wenig über 100°), am besten über einer Weingeistflamme zusammengeschmolzen; die Mischung aus Kampher und Alaunpulver wird nun zugesetzt, mit einem angewärmten Glasstabe gut umgerührt und dann die flüssige Masse in eine vorher angewärmte und schwach geölte Stäbchenform oder aber auf eine kalte Porzellan- oder Steinplatte ausgegossen; in letzterem Falle zerbricht man die erkaltete Masse in Stücke, bewahrt dieselbe entweder als solche auf, oder zerreibt sie zu feinem Pulver.

Eigenschaften. Der Kupferalaun bildet hellgrünlich-blaue, stark nach Kampher riechende Stücke oder Stäbchen, welche in 16 Theilen Wasser bis auf einen geringen, vor der Abgabe der Lösung durch Filtriren zu entfernenden Rückstand von Kampher löslich sind und in der Masse ungleichartige Theilchen nicht erkennen lassen. Die Lösung ist bläulich-grün und muss nach Kampher riechen. Beim Lösen des Kupferalauns wird man gut thun, denselben im Mörser mit Wasser anzureiben, um möglichst viel Kampher in Lösung zu bringen.

Aufbewahrung. Der Kupferalaun wird neben anderen Kupferpräparaten in gut schliessenden Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Anwendung. In filtrirter Lösung wird der Kupferalaum hauptsächlich zu Augenwässern (0,1:10—50) aber auch zu Injektionen als Adstringens verwendet. In Substanz, bez. in Form der Stifte benutzt man ihn als mildes Aetzmittel.

Cuprum sulfuricum.

Kupfersulfat; Reiner Kupfervitriol; Schwefelsaures Kupferoxyd; Krystallisirtes Cuprisulfat; Cuprum sulfuricum purum; Sulfate de cuivre; Sulphate of copper.

Blaue, durchsichtige Krystalle, in trockener Luft wenig verwitternd, löslich in 3,5 Theilen kaltem und 1 Theile siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse eine klare, tiefblaue Flüssigkeit.

Wird das Kupfer aus einer wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das farblose Filtrat nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden und nach dem Abdampfen einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 1,0 g.

Geschichtliches. Kupfervitriol war schon den alten Griechen bekannt. In grosser Menge wurde er auf der Insel Cypern gewonnen, weshalb er den Namen „Cyprischer Vitriol“ erhielt. Galenus erkannte die Bestandtheile des Kupfervitriols. Glauber (1648) kochte zur Darstellung des Kupfervitriols Kupfer mit Schwefelsäure.

Die **Darstellung** von reinem Kupfersulfat durch Umkrystallisiren von rohem Kupfervitriol ist nicht zu empfehlen. Der käufliche Kupfervitriol enthält an Verunreinigungen — von Calcium- und Natriumsulfat abgesehen — die Sulfate des Eisens, Zinks, Nickels und Magnesiums. Von diesen letzteren ist er durch blosse Krystallisation nicht zu trennen, da die genannten Sulfate die Eigenschaft haben, mit dem Kupfersulfate zusammen zu krystallisiren. Dabei ist folgendes Verhalten interessant:

Ist in einer Lösung das mit 5 Mol. H_2O krystallisirende Kupfersulfat im Ueberschusse, so zwingt dasselbe die sonst mit 7 Mol. H_2O krystallisirenden Sulfate von Fe, Zn, Ni, Mg gleichfalls mit 5 Mol. H_2O zu krystallisiren.

Sind jedoch die Sulfate von Fe, Zn, Ni, Mg dem Kupfersulfat gegenüber im Ueberschusse, so zwingen diese ihrerseits das Kupfersulfat, mit 7 Mol. Wasser zu krystallisiren.

Man geht daher zur Darstellung von reinem Kupfersulfat direkt vom metallischen Kupfer aus und benutzt nachstehende Methoden:

a) 200 Th. Kupferblechschnitzel[1]) werden in einem Kolben mit 900 Th. conc. Schwefelsäure im Sandbade oder auf einem Gasofen erhitzt. Das entweichende Schwefligsäuregas kann nach dem Waschen in 4 Litern kaltem Wasser aufgefangen werden (als wässerige schweflige Säure) oder aber man lässt es in's Freie entweichen. Die Operation ist unter einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vorzunehmen, vor dem Einathmen des Schwefligsäuregases hat man sich zu hüten.

Nach der Gleichung

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

wird das Kupfer durch die Schwefelsäure in Kupfersulfat verwandelt, welches als bläulich-weisser Krystallbrei in dem Kolben hinterbleibt. Nach dem Erkalten bringt man den gesammten Rückstand in eine Porzellanschale und spült mit 1 Liter heissem Wasser nach. Die heisse Flüssigkeit versetzt man mit soviel conc. Salpetersäure (30

[1]) Bez. Abfälle oder Drehspähne aus Kupfer von Kupferschmieden oder Kupferstechern. An Stelle von 200 Th. Kupferblechschnitzeln kann man auch 300 Th. Kupferhammerschlag anwenden.

bis 40 gr), bis eine klare Lösung entstanden ist, und filtrirt diese durch ein Faltenfilter in eine Schale. Die beim Stehen sich absetzenden grossen, weisslichen Krystalle werden in 300 Th. heissem Wasser gelöst; durch gestörte Krystallisation erhält man ein Krystallmehl, welches nach dem Absaugen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Die Auflösung des Kupfers in conc. Schwefelsäure erfolgt allerdings nach der eben angegebenen Gleichung. Zugleich aber wird ein Theil des Schwefeldioxydes noch weiter reducirt, wodurch sich Schwefelkupfer bildet, welches durch den Zusatz von Salpetersäure wieder zerlegt werden soll. Die Ausscheidung des Kupfersulfates erfolgt in den beiden ersten Phasen als weisses bez. bläulich-weisses Pulver, weil Kupfersulfat aus conc. Schwefelsäure enthaltender Lösung wasserfrei (weiss), aus verdünnterer Schwefelsäure wasserarm (bläulich) sich abscheidet.

Hat man für die hierbei entstehenden grossen Mengen schwefliger Säure keine Verwendung, so schlägt man zweckmässig die folgende Methode ein.

b) 10 Th. Kupferschnitzel werden mit 30 Th. Wasser übergossen, dazu ein erkaltetes und filtrirtes Gemisch von 16 Th. engl. Schwefelsäure und 32 Th. Wasser gegeben. Man fügt nun in kleinen Antheilen 27 Th. Salpetersäure hinzu und erwärmt inzwischen allmählich, schliesslich bis zum Sieden. Nach erfolgter Auflösung des Kupfers, welche nach der Formel

$$3\,Cu + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

geschieht, filtrirt man noch heiss und erhält natürlich nach dem Erkalten jetzt direkt die wasserhaltigen Kupfersulfatkrystalle. Das aus den Mutterlaugen zu gewinnende Kupfersulfat verbraucht man sowohl bei a) wie bei b) als rohen Kupfervitriol.

In sehr handlicher Form lässt sich das Kupfersulfat gewinnen, wenn man die heiss gesättigte wässerige Lösung des reinen Salzes in ein 3—4faches Volumen Alkohol unter Umrühren hineinfiltrirt. Man erhält es dann als krystallinisches Pulver, welches nach dem Absaugen an der Luft getrocknet wird.

Eigenschaften. Das reine Cuprisulfat bildet durchscheinende, lasurblaue, schiefrhombische Krystalle von widerlichem, metallischem Geschmacke, an der Luft allmählich oberflächlich verwitternd, löslich in 3,5 Th. kaltem oder 1 Th. heissem Wasser, unlöslich in Weingeist. Seine Formel ist $CuSO_4 + 5\,H_2O$, das Mol.-Gew. 249,4. Die wässerige Lösung reagirt sauer und fällt Eiweiss. Das gepulverte Salz ist blauweiss. Durch Erhitzen bis 100° C. verliert das Kupfersulfat 4 Mol. Krystallwasser, bei 200° wird es völlig entwässert und bildet ein weisses Pulver, $CuSO_4$, welches begierig Wasser aus der Luft oder anderen Medien (Weingeist) aufnimmt unter Uebergang in das krystall. wasserhaltige blaue Salz. In gelinder Glühhitze wird es nicht zersetzt, in starker Rothglühhitze entweicht Schwefelsäure, Schwefligsäure und Sauerstoff, und Cuprioxyd bleibt als Rückstand.

Prüfung. Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: Die saure Reaktion der wässerigen Lösung, der in letzterer durch Baryumnitrat entstehende weisse Niederschlag von Baryumsulfat und die Blaufärbung mit Ammoniak. Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, dass auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer conc. Kupfersulfatlösung zunächst ein basisches Kupfersulfat ausfällt, welches sich erst in einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit und zwar unter Bildung der Verbindung Cuprisulfat-Ammoniak $= CuSO_4 + 4\,NH_3$ mit blauer Farbe löst, weshalb ein Ueberschuss von Ammoniak zum Gelingen dieser Reaktion unbedingt erforderlich ist. Es könnte noch hinzugefügt werden, dass die wässerige Lösung mit Kaliumferrocyanid einen rothen Niederschlag, bez. eine rothe Färbung von Kupferferrocyanid $Fe\,Cy_6\,Cu_2$ giebt.

Von Verunreinigungen wird auf die das käufliche Kupfersulfat in der Regel begleitenden fremden Sulfate Rücksicht genommen:

Man löst 1 gr Kupfersulfat in 20 ccm Wasser, setzt 2 Tropfen Salzsäure hinzu und fällt das gesammte Kupfer durch 15 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas aus. Hierauf filtrirt man und theilt das Filtrat in zwei Hälften. Die eine Hälfte versetzt man mit Ammoniakflüssigkeit bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Da das Filtrat noch Schwefelwasserstoff gelöst

enthält, so würde bei Gegenwart von Eisen ein schwarzer Niederschlag von Eisensulfid Fe S, bei Gegenwart von Zink ein weisser Niederschlag von Zinksulfid entstehen. Man sehe sich jedoch vor, das auch alles Kupfer ausgefällt worden ist.

Aus der zweiten Hälfte des Filtrates verjagt man zunächst den Schwefelwasserstoff völlig durch mehrere Minuten fortgesetztes Erhitzen bis zum Sieden. Die vom Schwefelwasserstoff befreite, event. filtrirte Lösung dampft man in einer Platinschale ein und erhitzt den aus Schwefelsäure bestehenden Rückstand zur schwachen Gluth. Er muss unter Verbreitung schwerer weisser Dämpfe völlig flüchtig sein; ein Rückstand könnte von Eisensulfat, Nickelsulfat, Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriumsulfat herrühren.

Eine maassanalytische Bestimmung des Kupfergehaltes lässt sich sehr leicht in der Weise ausführen, dass man 0,2—0,3 gr Kupfersulfat in 20 ccm Wasser auflöst, 1—2 gr Jodkalium hinzufügt und nun das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat misst. Da die Reaktion nach der Gleichung

$$Cu\,SO_4 + 2\,KJ = H_2\,SO_4 + \underset{\text{Cuprojodid}}{CuJ} + J$$

verläuft, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung = 0,02494 gr Kupfersulfat ($Cu\,SO_4 + 5\,H_2\,O$).

Anwendung. Die löslichen Kupfersalze wirken auf die Schleimhäute adstringirend, fällen die Schleimstoffe und coaguliren das Eiweiss des Blutes und der thierischen Säfte. Daher wirkt das Kupfersalz adstringirend, blutstillend und ätzend. Innerlich genommen wirken sie brechenerregend und nervenumstimmend. In starken Gaben wirken sie giftig und selbst tödtlich. Gegenmittel sind Eiweiss, Eisenpulver, Schwefeleisen, Blutlaugensalz. Man giebt das schwefelsaure Kupfer zu 0,001—0,025 gr bei passiven Blutungen, Epilepsie, Veitstanz und anderen Nervenleiden, als Brechmittel zu 0,05 bis 0,1 bis 0,2 vier- bis fünfmal innerhalb einer Stunde. Das Arzneibuch giebt als stärkste Gabe 1 gr an, womit es die Gabe als Brechmittel präcisirt.

Aeusserlich dient das Kupfersulfat in verdünnten Lösungen als adstringirendes Mittel bei verschiedenen Entzündungen der Schleimhäute, in Substanz als Aetzmittel, namentlich in der Form der Kupferstifte. In der Analyse wird Kupfersulfat zur Bestimmung des Eiweisses (nach Ritthausen) und zur Bestimmung des Zuckers (nach Fehling) benutzt.

Kupfersulfatstifte werden durch Schleifen von besonders schönen Kupfersulfatkrystallen dargestellt.

Fehling'sche Lösung: A. Man löst 34,639 gr reines krystall. Kupfersulfat (alkohole praec.) in Wasser zu 500 ccm auf. B. Man löst 173 gr Seignettesalz (Tartar. natronat.) in 350 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gewicht und bringt die Lösung gleichfalls auf 500 ccm. Durch Vermischen beider Lösungen event. Auffüllen zu 1000 ccm erhält man die Fehling'sche Lösung, von welcher 10 ccm durch 0,05 gr Traubenzucker reducirt werden. Neuerdings zieht man es vor, die Lösungen A. und B. getrennt aufzubewahren und kurz vor dem Gebrauche nur die für die betreffenden Versuche erforderlichen Mengen volumetrisch zusammenzumischen.

Cuprum sulfuricum crudum.

Rohes Kupfersulfat; Roher Kupfervitriol; Blauer Vitriol; Blauer Galitzenstein; Vitriolum Cupri; Vitriol bleu; Vitriol de cuivre; Blue vitriol; Blue stone; Morthooth.

Blaue, meist grosse, durchsichtige Krystalle oder krystallinische Krusten, wenig verwitternd.

Die Lösung reagirt sauer und giebt mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine tiefblaue, klare oder fast klare Flüssigkeit.

Vorsichtig aufzubewahren.

Darstellung des rohen Kupfersulfats. Die Grubenwässer, welche sich dort ansammeln, wo Kupferkiese (Schwefelkupfer) der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unterliegen, enthalten Kupfervitriol und werden Cementwässer genannt. Da dieselben gemeiniglich auch Eisenvitriol enthalten, so wird aus ihnen durch Eindampfen und Krystallisiren nur selten der Kupfervitriol dargestellt.

In den Kupfervitriolhütten wird Kupfer zum starken Glühen gebracht, mit Schwefel überstreut und das dadurch gewonnene Schwefelkupfer oder auch natürliches Schwefelkupfer durch Röstung oxydirt. Die geröstete Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht. Nach Berard's Methode wird Kupfer in Form von Blechschnitzeln, als Drehspähne etc. mit Schwefelsäure benetzt, der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft ausgesetzt und das gebildete basische Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Als Nebenprodukt wird ferner der Kupfervitriol beim Affinirungsprozesse des Silbers in grosser Menge gewonnen. In der Nähe von Schwefelsäurefabriken bereitet man ihn durch Auflösen des Kupfers, Kupferhammerschlags, der Kupferabfälle in schwach verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung etc. Der natürlich vorkommende Kupfervitriol hat den Namen Chalcanthit. Ein Cuprisubsulfat ist der Brochantit ($2\,CuSO_4 + 5\,Cu\,O_2\,H_2$).

Die Vitriole des Handels, welche als Salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, Baireuther Vitriol, Adlervitriol, Doppelvitriol etc. unterschieden werden, sind nie reiner Kupfervitriol, sondern aus Ferrosulfat und Cuprisulfat bestehende Vitriole.

In seinen **Eigenschaften** ist das rohe Kupfersulfat dem reinen Präparate äusserlich fast gleich, nur kommt das erstere in der Regel in grösseren Krystallen vor als das letztere.

Prüfung. Die wässerige Lösung gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine tiefblaue, klare oder fast klare Flüssigkeit. Reines Kupfersulfat würde eine klare Flüssigkeit geben. Eine Trübung könnte herrühren von Eisen, Thonerde, vielleicht auch Magnesia. Es sind daher geringe Mengen dieser Verunreinigungen zulässig. Da die Beobachtung einer Trübung in der tiefblauen Flüssigkeit schwierig ist, so filtrire man die Lösung durch ein angenässtes Filter ab und sehe sich einen hinterbleibenden, in der Regel aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand näher an.

Nicht erkannt werden nach der Anweisung des Arzneibuches Zinksulfat, Nickelsulfat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, falls von dem letzteren nur geringe Mengen gegenwärtig sind.

Da es im eigensten Interesse des Apothekers liegt, einen möglichst wenig verunreinigten Kupfervitriol (namentlich für Landwirthe, Galvanotechniker, Elektrotechniker) vorräthig zu halten, so ist die maassanalytische Bestimmung des Kupfergehalts s. S. 558 und im Anschluss an diese eine Prüfung auf Eisen zu empfehlen.

Der rohe Kupfervitriol findet vorzugsweise technische Anwendung zur Zerstörung des Rostpilzes im Getreide, in der Galvanoplastik und Galvanostegie, zum Füllen galvanischer (Daniell'scher, Meidinger'scher) Elemente u. s. w., in der Färberei und Druckerei u. s. w.

Decocta.

Abkochungen, Decoctions.

Bei Abkochungen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht vorgeschrieben ist, wird 1 Theil Substanz auf 10 Theile Abkochung verwendet.

Ausgenommen hiervon sind Arzneikörper, für welche eine grösste Gabe festgesetzt ist, und stark schleimige Substanzen. Von ersteren ist eine Abkochung nur dann abzugeben, wenn der Arzt die Menge des

Arzneistoffes vorgeschrieben hat, bei letzteren wird die Menge dem Ermessen des Apothekers anheimgestellt.

Abkochungen sind in der Weise zu bereiten, dass die Substanz in einem geeigneten Gefässe mit kaltem Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang den Dämpfen des siedenden Wasserbades unter bisweiligem Umrühren ausgesetzt wird. Darauf wird die Flüssigkeit noch warm abgepresst.

Wenn *Decoctum Althaeae* oder *Decoctum Seminum Lini* verschrieben sind, so werden diese in der Weise bereitet, dass die Substanz eine halbe Stunde mit kaltem Wasser ohne Umrühren stehen gelassen, und darauf der schleimige Auszug durch leichtes Abpressen von der Substanz getrennt wird.

Nach dem Wortlaute des Arzneibuches soll zu Abkochungen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht angegeben ist, für 10 Th. Abkochung = 1 Th. Substanz verwendet werden. Ausgenommen sind diejenigen Arzneikörper, für welche eine grösste Gabe festgesetzt ist, ferner stark schleimige Substanzen.

Dem Wortlaute nach kann es bezüglich des ersteren sich lediglich um die durch das Arzneibuch festgesetzten grössten Gaben handeln. Es würden unter diese Categorie folgende Drogen fallen:

Folia Belladonnae	Herba Conii
- Digitalis	- Hyoscyami
- Stramonii	Opium
Fruct. Colocynthidis	Sem. Strychni.

Immerhin wird der Apotheker gut thun, eine Reihe anderer, in das Arzneibuch nicht aufgenommener starkwirkender Drogen mit gleicher Vorsicht zu behandeln.

Bei stark schleimigen Substanzen, bei denen Mangels einer bestimmten Anweisung seitens des Arztes es dem Apotheker überlassen bleibt, die zur Abkochung zweckmässig zu wählende Menge nach eigenem Ermessen zu bestimmen, ist es selbstverständlich, dass die verwendete Gewichtsmenge auf dem Recepte zu vermerken ist.

Bezüglich der Art der Erwärmung könnte man zweifelhaft sein, was das Arzneibuch eigentlich vorschreibt. Es finden sich nämlich folgende Angaben:

Bei Decocta: „Dämpfe des siedenden Wasserbades“.

Bei Decoct. Sarsap. comp.: „Wärme des siedenden Wasserbades“ und weiter unten „im Dampfbade“.

Bei Infusa: „Dämpfe eines siedenden Wasserbades“.

Bei Infusum Sennae comp.: „im Dampfbade“.

Trotzdem wird die einzig mögliche Auslegung wohl die sein, dass die Decocte im Dampfbade zu bereiten sind. Bei dieser Gelegenheit kann nicht dringend genug empfohlen werden, die Decocte nach Möglichkeit (des Tages über) im Dampfapparate zu bereiten und nur während der Nachtzeit Hilfsapparate (sog. Decoctorien, Infundirapparate etc.) zu benutzen. Verf. dieses Aufsatzes ist in 25 Apotheken thätig gewesen und hat die Beobachtung gemacht, dass überall da, wo die Bereitung der Decocte und Infuse regelrecht im Dampfapparate erfolgte, diese doch nicht unlohnenden Arzneiformen auch sehr häufig verordnet wurden.

Als geeignete Gefässe sind sog. Decoct- oder Infundirbüchsen aus Zinn oder Porzellan zu verstehen. Die letzteren finden namentlich bei solchen Decocten Verwendung, welche Säuren oder saure Substanzen enthalten.

Unter dem anzuwendenden kalten Wasser ist, wie sich in der Vorrede S. X, 5 ausdrücklich vermerkt findet, destillirtes Wasser zu verstehen, jedoch darf dafür nach der Preuss. Arzneitaxe für 1891 nichts berechnet werden.

Bezüglich der Bemerkung, dass die Flüssigkeit „noch warm abgepresst werden solle“, ist der Schwerpunkt auf das „noch warm“ zu legen, im Uebrigen die Kolatur nach gewohnter Weise lege artis anzufertigen.

Auszunehmen ist von dieser Regel das Decoctum Condurango, welches erst nach dem Erkalten zu koliren ist, da die wirksamen Bestandtheile desselben in der Hitze unlöslich werden und während des Erkaltens wieder in Lösung gehen.

Bei der Vorschrift des kalt zu bereitenden Decoctum (radicis) Althaeae und Decoctum Seminum Lini hat man dem äusseren Aussehen dieser Arzneien auf Kosten ihres inneren Werthes Concessionen gemacht, welche nicht zu billigen sind und aus einer nächsten Auflage wohl wieder verschwinden werden. Es genügt, auf den Unterschied im Geruch und Geschmack einer kalt und einer warm bereiteten Eibischabkochung hinzuweisen, um schlagend zu zeigen, dass beide nicht gleichwerthig sind. Ausserdem hat die Empyrie den Werth des Eibischthees nicht an kalt, sondern an warm bereiteten Abkochungen erprobt und das Volk kocht seinen Eibischthee seit Jahrhunderten. Indessen lässt sich jetzt an der Sache nichts ändern, diese Decocte müssen „kalt gekocht“ werden, es sei denn, dass der Arzt die „warme Kochung“ (etwa durch Zufügung von *calore paratum*) ausdrücklich verlangt.

Decoctum Sarsaparillae compositum.

Sarsaparill-Abkochung; Decoctum Sarsae; Decoctum Zittmanni; Tisane (décocté) de Zittmann; Compound decoction of Sarsaparilla.

20 Theile mittelfein zerschnittene Sarsaparille werden mit 520 Theilen Wasser 24 Stunden bei 35—40° stehen gelassen und nach Hinzufügung von 1 Theile Zucker und 1 Theile Kali-Alaun in einem bedeckten Gefässe unter wiederholtem Umrühren 3 Stunden lang der Wärme des siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die Mischung wird darauf unter Zusatz von 1 Theile gequetschtem Anis, 1 Theile gequetschtem Fenchel, 5 Theilen mittelfein zerschnittenen Sennesblättern und 2 Theilen grob zerschnittenem Süssholz noch eine Viertelstunde im Dampfbade gelassen, und die Flüssigkeit dann durch Pressen abgeschieden.

Nach dem Absetzen und Abgiessen wird das Gewicht durch Wasserzusatz auf 500 Theile gebracht.

Geschichtliches. Joh. Friedrich Zittmann war in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts Leibarzt des Sächsischen Kurfürsten und Polnischen Königs. Er scheint der Urheber der Zittmann'schen Decocte gewesen zu sein. Das Zittmann'sche Decoct erhielt in seiner ursprünglichen Vorschrift Zusätze von Calomel und Zinnober. Im ersten Drittel dieses Jahrhunderts bestritten einige Aerzte, dass Theile dieser Quecksilberpräparate in das Decoct übergehen. Die Folge davon war, dass viele Pharmakopoëen diese Zusätze beseitigten und die Vorschriften entsprechend abänderten.

Pharm. Germ. I. hatte ein *Decoct. Sarsaparillae compositum fortius* und ein *Decoct. Sarsaparillae mitius*, beide ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober aufgenommen, aber ausdrücklich angegeben, dass, wenn *Decoct. Zittmanni* verordnet sei, die Vorschrift des

Decoct. Sarsaparillae fortius unter bestimmtem Zusatz von Calomel und Zinnober auszuführen sei. — Pharm. Germ. II. führte ohne jede Bemerkung mit geringen Aenderungen lediglich ein *Decoctum Sarsaparillae fortius* und ein *Decoctum Sarsaparillae mitius*, beide ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober auf.

Das Arzneibuch endlich hat die Vorschrift für das Decoct. Sarsaparillae fortius der Pharm. Germ. II. unter Vereinfachung der Gewichtsmengen unverändert für das *Decoct. Sarsaparillae compositum* aufgenommen.

Da das Arzneibuch auf S. 376 als Synonym des Decoct. Sarsaparillae comp. den Namen Decoct. Zittmanni aufführt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass *Decoct. Sarsaparillae comp.* (ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober) abzugeben ist, wenn *Decoct. Zittmanni* verschrieben wird.

Darstellung. Die Darstellung ist eine so einfache, dass sie einer Erläuterung kaum bedarf. Man benutzt zum Ansetzen des Decoctes am besten zinnerne oder porzellanene Gefässe, welche mit einem Deckel verschlossen werden können, und beobachtet übrigens genau die vom Arzneibuche angegebenen Zeitverhältnisse. Zum Absetzen stellt man die abgepresste Abkochung zweckmässig an einem kühlen Orte, also im Keller, bei Seite. Im Interesse des guten Aussehens der Arznei liegt es, das Absetzen möglichst gründlich geschehen zu lassen.

Die Sarsaparill-Abkochung ist wie jede andere Abkochung für den Gebrauch jedesmal frisch zu bereiten.

Eigenschaften. Sie bildet eine trübe, bräunliche Flüssigkeit, welche nicht unangenehm nach Fenchel schmeckt und beim Stehen einen Bodensatz absetzt. Bei der Dispensation ist deshalb darauf aufmerksam zu machen, dass die Flüssigkeit vor dem Gebrauche umzuschütteln ist.

Anwendung. Sarsaparill-Abkochung wurde früher vielfach bei Hautkrankheiten, veralteter Syphilis etc. als blutreinigendes Mittel angewendet, gegenwärtig wird sie nur noch selten vom Arzte verordnet.

Elaeosacchara.

Oelzucker; Aetherölzucker; Aetheroleosacchara; Oléosaccharures.

1 Gramm ätherisches Oel wird mit 50 Gramm mittelfein gepulvertem Zucker gemischt. — Nur auf Verordnung zu bereiten.

1 g ätherisches Oel gleich 25 Tropfen.

Unter *Elaeosaccharum* versteht man eine pulvrige Mischung aus Zucker und flüchtigem Oel.

Die Darstellung des Oelzuckers geschieht stets durch Mischung und Reiben mittels Pistills im Porzellanmörser. Behufs Darstellung grösserer Mengen Oelzuckers wird eine kleine Menge des gepulverten Zuckers in einen Pulvermörser gethan, das ätherische Oel darauf getröpfelt, auf dieses wieder eine Schicht Zucker geschüttet und dann mit dem Pistill das Ganze innig gemischt. Hierauf erfolgt nun allmählich und unter Reiben bez. Mischen der Zusatz der übrigen Menge Zucker. Auf diese Weise wird das Oel in ausserordentlich feine Vertheilung gebracht. Ist ein ätherisches Oel unter eine wässerige Flüssigkeit (Mixtur) zu mischen, so ist es daher die beste Methode, dasselbe zuvor mit Zucker durch Reiben im Mörser innig zu vereinigen.

Hat man eine Oelzuckermenge bis zu 1,0 gr zu bereiten, so pflegt man die Flasche mit dem ätherischen Oele umzuschütteln und mit dem Stopfen die Reibfläche des Pistills zu betupfen, so dass an dieser ungefähr ein sehr kleiner oder halber Tropfen hängen bleibt.

Ausserdem giebt es einige gebräuchliche Oelzucker, welche nach der von dem Arzneibuche gegebenen Vorschrift nicht dargestellt werden können. Solche *Elaeosacchara* sind:

Elaeosaccharum Citri corticis s. flavedinis, *Elaeosaccharum Aurantii corticis s. flavedinis* und *Elaeosaccharum Vanillae*. Die ersten beiden bereitet man in der Weise, dass man mit einem Stück Zucker die Schale einer frischen Citrone (*Fructus Citri*) oder einer frischen Pomeranze (*Fructus Aurantii*) bereibt, bis der Zucker eine genügende Menge flüchtigen Oels aufgesogen hat oder seine äussere bis zu 2 mm dicke Schicht gelb gefärbt erscheint. Man schabt dann mittels eines Messers den gefärbten Theil des Zuckers ab. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das vorgeschriebene Quantum Oelzucker gesammelt ist. In einem lauwarmen Porzellanmörser zerreibt man dasselbe zu Pulver. *Elaeosaccharum Vanillae*, *Vanilla saccharata* wird aus 1 Th. sehr klein geschnittener Vanille und 9 Th. Zucker in Stücken unter Zerreiben im Mörser und Durchschlagen durch ein kleines Perforat (Durchschlag) hergestellt.

Da die in sehr feine Vertheilung gebrachten ätherischen Oele in Berührung mit der Luft sehr leicht verharzen, so sind die Oelzucker für jedesmalige Verordnung frisch zu bereiten.

Sog. gemischte Pulver, welche Oelzucker enthalten, werden in Pulverflaschen aus Glas, die Oelzucker enthaltenden sog. abgetheilten Pulver dagegen in sog. Wachskapseln abgegeben.

Vorsicht. Auf Oleum Crotonis (welches übrigens zu den nicht flüchtigen Oelen gehört), ferner auf Oleum Sinapis und auf Oleum Sabinae dürfen die Angaben des Arzneibuches nicht bezogen werden.

Electuaria.

Latwergen; Electuaires; Confections.

Brei- oder teigförmige, zum innerlichen Gebrauche bestimmte Mischungen aus festen und flüssigen oder halbflüssigen Stoffen.

Die festen Stoffe müssen in feiner Pulverform verwendet und vor dem Zusatze der flüssigen oder halbflüssigen Bestandtheile unter sich gut gemischt werden; sind mehrere der letzteren vorgeschrieben, so sind auch sie unter sich vorher in der Weise zu mengen, dass der dickere Stoff allmählich mit den anderen verdünnt wird, wenn im Einzelfalle etwas anderes nicht bestimmt ist. Zur Aufbewahrung bestimmte Latwergen sollen, sofern sie nicht leichtflüchtige Bestandtheile enthalten, nach der Mischung kurze Zeit im Dampfbade erwärmt werden.

Latwergen müssen durchaus gleichmässig gemischt sein.

In Latwergenform werden meist Pflanzenpulver, bisweilen auch die letzteren mit relativ schwerlöslichen Salzen gemischt, gebracht. Als Bindemittel benutzt man Honig oder Sirup, Pulpa Prunorum, Pulpa Tamarindorum, etwa in nachstehenden Verhältnissen.

Zur Bildung einer Latwerge sind ungefähr erforderlich:

für 1 Th.	Pflanzenpulver	3—5 Th. Honig oder Sirup,
- 1 -	-	4—6 Th. Pulpa Prunorum s. Tamarindorum,
- 1 -	schwerlösliches Salz	1 Th. Sirup,
1 -	-	2 Th. Pulpa.

Das Mischen der vorgeschriebenen Pulver bietet bei kleinen Mengen Schwierigkeiten nicht; bei grösseren Mengen mischt man zweckmässig zunächst durch Reiben in einer Schale und schlägt die Mischung alsdann durch ein mittelfeines Sieb.

Die Angabe betreffend die Technik des Zusammenmischens der Latwergen ist überflüssig, unklar und unzutreffend; man hätte sich darauf beschränken können zu fordern, dass die Latwergen gleichmässig gemischt sein müssen. In der Praxis mischt man in der Regel die Pulver mit der dünneren Flüssigkeit und setzt alsdann die consistentere hinzu. Dies entspricht auch der bei Elect. e Senna gegebenen Vorschrift. Der vom Arzneibuch vorgeschriebene Modus wird sich bisweilen, aber nicht immer, als der zweckmässigere erweisen.

Das Erwärmen der zur Aufbewahrung bestimmten Latwergen hat deren bessere Haltbarkeit zum Ziel, indem das Abtödten von etwa vorhandenen Gährungserregern beabsichtigt ist. Will man diesen Zweck erreichen, so darf man sich nicht mit einem nur kurze Zeit währenden Erwärmen begnügen, sondern man muss so lange unter Umrühren erhitzen, bis die Latwerge durch ihre ganze Masse hindurch heiss geworden ist. Man füllt sie alsdann zweckmässig noch heiss in die sehr gut gereinigten Aufbewahrungsgefässe. Die letzteren sind zweckmässig Porzellanbüchsen mit sehr guter Glasur. Als Aufbewahrungsort wählt man einen trocknen, luftigen Keller.

Latwergen dürfen weder verschimmelt, noch in Gährung begriffen sein. Das Einnehmen dieser wenig anmuthigen Arzneiform unterstützt man zweckmässig durch Pulveroblaten. Die Abgabe der Latwergen zum Gebrauche für Menschen erfolgt in Porzellankruken.

Electuarium e Senna.

Sennalatwerge; Sennesblätterlatwerge; Eröffnende Latwerge; Electuarium lenitivum s. eccoproticum; Electuaire lénitif; Confection de Sené; Lenitive electuary.

1 Theil fein gepulverte Sennesblätter wird zuvörderst mit 4 Theilen weissem Sirup und darauf mit 5 Theilen gereinigtem Tamarindenmus innig gemischt und das Gemisch im Dampfbade erwärmt. Sennalatwerge sei grünlichbraun.

Darstellung. Die feingepulverten Sennesblätter werden mit dem weissen Sirup in einer geeigneten Schale aus Porzellan, Zinn oder emaillirtem Eisenblech zunächst innig gemischt, und erst dann das gereinigte Tamarindenmus zugesetzt. Nachdem eine gleichmässige Mischung bewirkt ist, wird das Gemisch unter öfterem Umrühren so lange auf dem Dampfbade erhitzt, bis es durch und durch heiss geworden; nun lässt man unter öfterem Umrühren halb erkalten und bringt das Gemisch in das von alten Resten sorgfältig gereinigte, ausgetrocknete Aufbewahrungsgefäss. Es ist bei der Erhitzung unbedingt nöthig, das Gemisch öfter umzurühren, weil sich sonst auf der Oberfläche eine härtere Kruste bildet, die sich später nur schwierig zertheilen lässt.

Eine so hergestellte, am besten an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrte Sennalatwerge hält sich ziemlich lange. Eine nicht genügend erhitzte Latwerge geht, namentlich in der heissen Jahreszeit, sehr schnell in Gährung über und muss dann nochmals im Dampfbade stark erhitzt werden.

Eigenschaften. Die Sennalatwerge soll grünlichbraun sein und darf sich nicht in Gährung befinden. In den heissen Sommermonaten wird man immerhin gut thun, nicht zu grosse Mengen vorräthig zu halten. Als Aufbewahrungsgefässe eignen sich am besten Krausen von Porzellan, welche gut glasirt sind.

Anwendung. Die Sennalatwerge ist ein gelindes Abführmittel für Kinder und Erwachsene. Dosis 5,0—15,0 gr, am besten in Oblaten gehüllt einzunehmen.

Elixir amarum.

Bitteres Elixir; Elixire amer; Bitter Elixir.

2 Theile Wermutextrakt und 1 Theil Pfefferminz-Oelzucker werden mit 5 Theilen Wasser verrieben, und dieser Mischung 1 Theil aromatische Tinktur und 1 Theil bittere Tinktur zugefügt. Bitteres Elixir sei eine wenig trübe, dunkelbraune Flüssigkeit.

Darstellung. Man wird am besten lauwarmes Wasser (von 25—30°) zur Lösung und Verreibung des Wermutextraktes mit dem Pfefferminz-Oelzucker anwenden; der vollständig erkalteten trüben Lösung fügt man dann die aromatische und bittere Tinktur hinzu. Eine Filtration ist nicht vorgeschrieben, also auch nicht auszuführen.

Eigenschaften. Ein genau nach Vorschrift des Arzneibuches hergestelltes bitteres Elixir bildet eine stark trübe, dunkelbraune Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack, welche beim Stehen absetzt und deshalb vor der Dispensation gut umzuschütteln ist. Die Bezeichnung „eine wenig trübe Flüssigkeit“ ist, worauf besonders aufmerksam gemacht werden muss, nicht ganz zutreffend.

Es wird gelegentlich als bitteres Magenmittel zu 2—3—4 gr mehrmals täglich gegeben.

Elixir Aurantiorum compositum.

Pomeranzenelixir; Hoffmann'sches Magenelixir; Elixir viscerale Hoffmanni; Elixir balsamicum Hoffmanni; Elixire d'oranges composé; Elixire visceral d'Hoffmann; Elixir of Orange.

20 Theile grob zerschnittene Pomeranzenschalen, 4 Theile grob gepulverter Zimmt und 1 Theil Kaliumcarbonat werden mit 100 Theilen Xereswein übergossen, dann 8 Tage bei 15—20° stehen gelassen.

In der abgepressten Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Xereswein auf 92 Theile zu bringen ist, werden gelöst: 2 Theile Enzianextrakt, 2 Theile Wermutextrakt, 2 Theile Bitterkleeextrakt, 2 Theile Cascarillextrakt. Nach dem Absetzen wird die Mischung filtrirt.

Pomeranzenelixir sei eine klare, braune, aromatisch und bitter schmeckende Flüssigkeit.

Darstellung. Will man ein klares und auch klar bleibendes Pomeranzenelixir erhalten, so muss man die Extraktlösung vor der Filtration mindestens 8—14 Tage an einem sehr kühlen Orte bei Seite stellen. Trotzdem bildet das Elixir bei rasch eintretendem Temperaturwechsel regelmässig wieder einen Bodensatz und ist dann nochmals zu filtriren.

Eigenschaften. Das Pomeranzenelixir soll eine klare, braune, aromatisch und bitter schmeckende Flüssigkeit sein. Es wird als magenstärkendes Mittel in Gaben von 2,0, 3,0—4,0 gr benutzt.

Elixir e succo Liquiritiae.

Brustelixir; Elixir pectorale; Elixir e succo Glycyrrhizae; Elixir regis Daniae; Elixir Ringelmannii; Elixire pectoral du roi de Danemark; Pectoral Elixir.

1 Theil gereinigter Süssholzsaft wird in 3 Theilen Fenchelwasser gelöst; darauf wird 1 Theil anisölhaltige Ammoniakflüssigkeit hinzugemischt.

Nach 6tägigem Stehen wird die Flüssigkeit unter möglichster Vermeidung von Ammoniakverlust filtrirt.

Brustelixir sei eine braune, klare Flüssigkeit.

Darstellung. Das Arzneibuch hat zur Herstellung des Brustelixirs eine Vorschrift gegeben, welche ein stets gleichmässiges Präparat gewinnen lässt. Damit das Anisöl von der Flüssigkeit vollständig aufgenommen wird, ist es von Wichtigkeit, die anisölhaltige Ammoniakflüssigkeit der lauwarmen Extraktlösung nach und nach in kleinen Mengen unter kräftigem Schütteln zuzusetzen. Nun stellt man das Gemisch in einer gut verschlossenen und nur zu $^3/_4$ gefüllten Flasche bei einer Temperatur von 20 bis 30° 6 Tage zum Absetzen bei Seite. Nach dieser Zeit hat sich bei der angegebenen Temperatur der Niederschlag am Boden der Flasche vollständig abgesetzt; die darüber stehende Flüssigkeit kann nun nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur fast klar abgegossen werden. Bei der Filtration muss man eine Temperatur beobachten, welche nicht weit unter 15° liegt, den Trichter bedeckt man mit einer Glasplatte; am besten eignen sich zur Filtration des Brustelixirs die perforirten Porzellantrichter.

Lässt man nämlich das Gemisch bei einer unter 15° liegenden Temperatur 6 Tage stehen, oder filtrirt bei der gleichen Temperatur, so wird sich ein grosser Theil des Anisöls auf der Oberfläche der Flüssigkeit krystallinisch abscheiden und auf dem Filter zurückbleiben. Auch setzt sich die Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur nur schwierig und unvollständig ab und filtrirt dann äusserst langsam.

Pharm. Germ. I. liess die einfache Mischung von Süssholzextrakt, Fenchelwasser und anisölhaltigem Salmiakgeist dispensiren und verlangte ein trübes, braunes Brustelixir, welches vor dem Gebrauche umgeschüttelt werden musste. Pharm. Germ. II. beschrieb das Brustelixir zwar auch als braune, trübe Flüssigkeit, schrieb jedoch ein 2tägiges Absetzen mit nachfolgendem Abgiessen von dem Bodensatze vor. Das Arzneibuch (Pharm. Germ. III.) endlich hat den Forderungen der Praxis durch Aufnahme eines **filtrirten, klarbleibenden Brustelixirs Rechnung getragen.**

Nach der gegenwärtig gültigen Vorschrift ist das Brustelixir eine braunschwarze, klare Flüssigkeit, welche zu filtriren ist, wenn sich Bodensätze gebildet haben. Sie enthält die süssen Bestandtheile der Süssholzwurzel als glycyrrhizinsaures Ammon. Die Anwendung dieses Elixirs als expektorirendes Mittel ist bekannt.

Elixir pectorale regis Daniae oder *Elixir ammoniato-opiatum.* Die eigentliche Vorschrift für dieses Elixir ist: Tinct. Opii crocat. 1,0; Elixir e Succo Liquiritiae 50,0. M.

Emplastra.

Pflaster; Emplâtres; Plasters.

In Tafeln, Stangen oder Stücke verschiedenster Form gebrachte oder auf Stoff gestrichene, zum äusserlichen Gebrauche bestimmte Arzneimittel, welche aus einer aus Oel, Harzen, Wachs oder Fett durch Kochen oder Zusammenschmelzen mit anderen Körpern erhaltenen, harten oder knetbaren Grundmasse mit oder ohne weitere Zusätze bestehen.

Zu ihrer Darstellung werden, soweit etwas anderes nicht vorgeschrieben ist, die schwerer schmelzbaren Bestandtheile zuerst für sich geschmolzen, dann die leichter schmelzbaren zugesetzt, und der halb erkalteten Masse die gut getrockneten, pulverförmigen, sowie die flüchtigen Stoffe und anderen Zusätze durch Rühren beigemischt. Das Rühren ist so lange fortzusetzen, bis die Masse so dick geworden ist, dass die einzelnen Bestandtheile sich nicht wieder absondern. Darauf ist die Masse in die entsprechende Form zu bringen.

Sind gestrichene Pflaster ohne Angabe der zu verwendenden Pflastermenge verordnet, so soll die Dicke der Pflasterschicht in der Regel 1 mm nicht überschreiten.

Pflaster nennt man in der pharmazeutischen Praxis plastische und klebende Substanzen, welche eine härtere oder zähere Consistenz als die Salben haben, und dazu dienen, über Zeug oder Leder in dünner Lage ausgestrichen, auf die äusseren Theile des menschlichen Körpers zu gewissen Heilzwecken gelegt zu werden. Bestandtheile der Pflaster sind Wachs, Gummiharze, Fette, mit Bleioxyd gekochte Fette und ähnliche Substanzen.

Darstellung. Die Darstellung der Pflaster erfolgt in der Regel durch Zusammenschmelzen der einzelnen Bestandtheile in kunstgerechter Weise. Als Regel ist aufzustellen, dass bei der Pflasterbereitung jede über das nothwendige Maass hinausgehende Erhitzung vermieden werden soll. Daher verflüssigt man alle unterhalb 100° C. schmelzenden Bestandtheile grundsätzlich durch Erhitzen im Dampf- oder Wasserbade.

Zu diesen gehören: *Cera, Cetaceum, Elemi, Resina Pini, Ol. Cacao, Sebum, Stearinum, Pix navalis, Emplastr. Plumbi simplex, Terebinthina* u. s. w. Dagegen pflegt man *Kolophonium, Dammarharz* und *Asphalt* unter Vermeidung zu hoher Erwärmung über freiem Feuer zu schmelzen, weil die Wärme des Wasser- oder Dampfbades zur Schmelzung dieser Substanzen nicht hinreicht. Während des Erwärmens über freiem Feuer sind die schmelzenden Substanzen, um ein Anbrennen oder Ueberhitzen zu vermeiden, umzurühren.

Feste Substanzen, welche schwierig oder nicht schmelzbar sind oder flüchtige Stoffe enthalten, z. B. Myrrha, Mastix, Sandarak, Benzoë, Olibanum, Bernstein, Seife, Opium, Pflanzenpulver etc., werden in feinster Pulverform den geschmolzenen, nicht zu heissen Pflastermassen zugesetzt und durch Umrühren damit vereinigt. Kampher, flüchtige Oele, Perubalsam und ähnliche werden stets der halb erkalteten Masse zugesetzt. Kampher wird zuvor mit etwas fettem Oele oder Weingeist zerrieben, oder in etwaigen flüssigen Bestandtheilen des Pflasters gelöst. Extrakte müssen zuvor mit etwas Terpenthin und einigen Tropfen Wasser oder verdünntem Weingeist besonders gemischt und dem halb-

erkalteten Pflaster unter Rühren zugesetzt werden. Sehr häufig werden Gummiharze, wie *Ammoniacum* und *Galbanum*, in Terpentin gelöst, einer Pflastermasse zugesetzt. Die Gummiharze werden in gereinigter Form, zerkleinert oder gepulvert, mit dem Terpentin (und auch wohl mit einem kleinen Zusatze eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist) im Wasserbade geschmolzen, durch Umrühren gehörig vertheilt und dann mit der halberkalteten Pflastermasse unter Umrühren gemischt.

Unter halberkalteter Pflastermischung versteht man eine solche, welche noch warm und flüssig, also ziemlich von dem Punkte entfernt ist, zu erstarren. Die Temperatur einer halberkalteten Pflastermischung liegt ungefähr zwischen 60 und 70° C. Enthält eine zum Ausrollen bestimmte Pflastermasse Wachs, so muss sie nach ihrer Herstellung bis zum Erstarren gerührt werden. Im anderen Falle erstarrt sie bröckelig und kann dann nur sehr schwer ausgerollt werden.

Im Allgemeinen gilt es als Grundsatz, alle Bestandtheile eines Pflasters in der erreichbar reinsten Form anzuwenden. Man benutzt also z. B. filtrirten Talg und filtrirtes Wachs, gepulvertes Kolophonium, gereinigte Gummiharze. Nichtsdestoweniger aber pflegt man ausserdem noch die Pflastermassen durch nicht allzufeine Gaze, oder besser noch durch wollenes Kolirtuch zu koliren. Unreinigkeiten, welche sich auf diese Weise (z. B. bei Empl. Plumbi simpl.) nicht entfernen lassen, beseitigt man durch Absetzenlassen. Nach dem Erkalten der Pflastermasse schabt man die Verunreinigungen enthaltenden unteren oder oberen Schichten mit einem Messer ab.

Da für die Klebkraft und Haltbarkeit eines Pflasters die Abwesenheit von Wasser bez. Feuchtigkeit wesentlich ist, so sucht man möglichst wasserfreie Substanzen anzuwenden, z. B. filtrirtes Wachs. Pflanzen- oder Thierpulver verwendet man aus dem gleichen Grunde in getrocknetem Zustande. Ueber das Herausschaffen von Wasser aus Pflastermassen s. w. unten.

Das Auswaschen und Malaxiren der Pflaster. Einige Pflaster, bei deren Darstellung Glycerin gebildet wird, müssen von diesem durch Auswaschen befreit werden. Dies geschieht dadurch, dass man die noch halbflüssige Pflastermasse in warmes Wasser einträgt und unter wiederholter Erneuerung des letzteren so lange bearbeitet, bis das Pflaster auf frisch auseinander gezogener Fläche nicht mehr süss schmeckt. Durch Auswaschen mit 25proc. Alkohol können die letzten Reste von Glycerin weggeschafft worden. Das ausgewaschene Pflaster muss dann in der Regel nochmals geschmolzen und durch Erwärmen im Dampfbade vom beigemengten Wasser befreit werden (s. hierüber Empl. Lithargyri).

Würde man ein so geschmolzenes Pflaster einfach erstarren lassen, so würde es eine körnig-krystallinische Structur annehmen und sich in diesem Zustande zum Ausrollen nicht eignen. Man unterwirft daher das halb erkaltete Pflaster einer knetenden Bearbeitung, welche „Malaxiren“ genannt wird. Durch dieselbe wird erreicht, dass das erkaltete Pflaster eine zähe plastische Beschaffenheit annimmt, welche es zum Ausrollen geschickt macht.

Beim Auswaschen und Malaxiren der Pflaster darf niemals die dünnflüssige Masse in kaltes Wasser gegossen werden, sondern man rührt die Masse, bis sie anfängt dicklich zu werden, und bringt sie nun auf nasses, auf einen ebenfalls genässten Tisch ausgebreitetes Pergamentpapier, hier das Malaxiren ausführend; es wird durch diese Methode des Malaxirens ein Uebermass von Wasser und trotzdem jedes Ankleben vermieden. Nach diesem wird man zweckmässig, falls man also das Pflaster mit der Hand ausrollen will, gleich mehrere Stücke, z. B. à 60 gr schwer, abwägen, und damit sie nicht völlig erkalten, in lauwarmes Wasser legen, um sie schnell hinter einander auszurollen.

Das Formen der Pflaster. Zur Abgabe der Pflaster an das Publicum bringt man sie entweder in die Form von Stangen oder von Tafeln oder man streicht sie über einer Unterlage aus.

a) Pflaster in Stangen. Für diese Form eignen sich nur solche Pflastermassen, welche die Stangenform bei gehöriger Behandlung dauernd beibehalten. Nicht geeignet zum Formen in Stangen sind stark harzhaltige Pflaster.

Das Formen der Pflaster in Stangen erfolgt im Kleinbetriebe durch das Ausrollen mit der Hand. Hierzu bedient man sich eines glattgehobelten Brettes aus

hartem Holze, bei Zuhilfenahme von Wasser viel besser des nassen Pergamentpapieres. Um Stangen von möglichst gleicher Stärke zu erzielen, wägt man bestimmte Mengen Pflastermasse ab und rollt diese Mengen zu einer bestimmten Länge aus. Um das Ankleben der Pflastermasse an das Brett zu verhindern, benetzt man das letztere bei der Mehrzahl der Pflaster mit Wasser, bei einer Minderzahl reibt man es schwach mit Oel ein. Zur Erleichterung der Arbeit des Ausrollens und um möglichst gleichmässige Stangen zu erhalten, benutzt man das sog. Rollbrett.

Die Arbeit des Ausrollens ist in der kühlen Jahreszeit eine leichtere als in der heissen, da während der ersteren die Stangen leichter ihre Form behalten. Generell ist zu beachten, dass Glycerin enthaltende Pflaster schwieriger Stangenform bewahren als glycerinfreie. Ebenso eignen sich wasserarme Pflaster besser zum Ausrollen als wasserreiche.

Der Vorgang, dass ein ursprünglich sehr klebriges Pflaster allmählich eine zur Aufbewahrung geeignete Form annimmt, beruht darauf, dass die äusseren Schichten nach längerem Lagern wasserarm bez. wasserfrei werden und dann eine harte Hülse um den weichen Kern bilden.

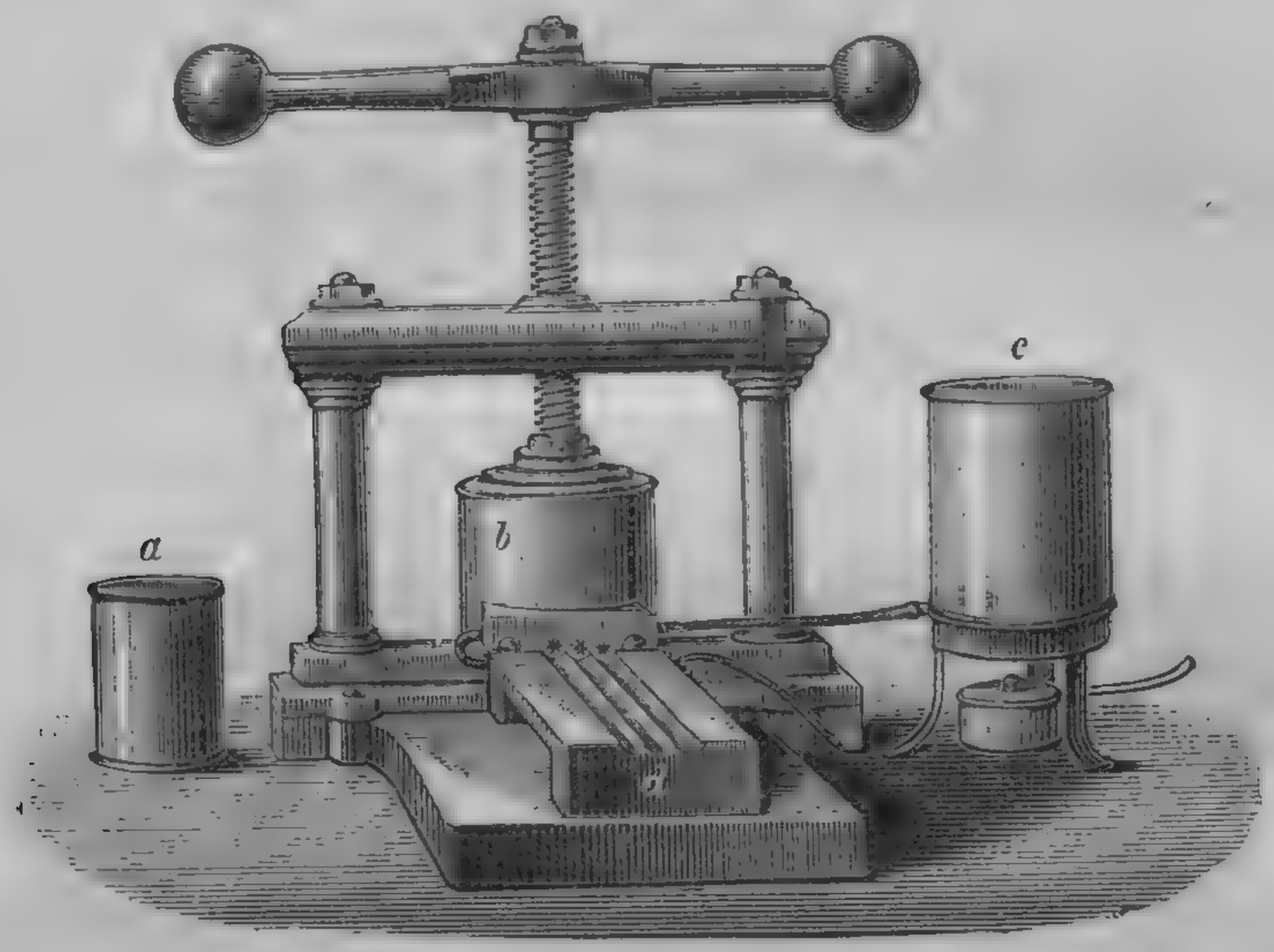


Fig. 134. Pflasterpresse von R. Liebau-Chemnitz.

In neuerer Zeit stellt man Pflaster in Stangen mit Hülfe sog. Pflasterpressen dar. Man erhält durch die letzteren gleichmässigere Stangen und spart erheblich an Zeit. Selbstverständlich ist eine gewisse Routine in der Handhabung dieser Apparate vorausgesetzt.

Solche Pflasterpressen werden u. A. von der Firma R. Liebau in Chemnitz fabricirt. Ihr Princip beruht darauf, dass mit Hülfe des Cylinders a ein aus wasserfreier Pflastermasse bestehender Cylinder geformt und dieser dann in den Pressraum b eingesetzt wird. Hat die Pflastermasse die geeignete Consistenz, so werden beim Anziehen der Presshebel durch die Oeffnungen Pflasterstangen herausgepresst. Das Gefäss C dient dazu, den Mantel des Presscylinders durch Zufluss von warmem Wasser entweder anzuwärmen oder durch kaltes Wasser zu kühlen. Jeder Presse wird eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben. Fig. 134.

Das Abtheilen der Pflasterstränge in gleich lange Stücke erfolgt entweder durch Schneiden mit einem Messer unter rollender Bewegung oder mit einer Pflastertheilmaschine Fig. 135. Der zu theilende Strang wird in die Vertiefung *b* gelegt, die Grösse der abzuschneidenden Stücke durch Einstellen des beweglichen Theiles *a* bestimmt und nun mit dem Messer *c*, in welches eine feine Stahlsaite eingezogen ist, durchschnitten.

b) Das Ausgiessen in Tafeln erfolgt bei viel Harz enthaltenden Pflastern, besonders bei Ceraten. Um elegante Pflastertafeln oder Täfelchen zu erzielen, benutzt man folgende Verfahren:

1. Man bedeckt eine Chocoladenform, welche durch Rippen in Quadrate getheilt ist, mit einem entsprechend grossen Stück Stanniol (die glänzende Seite nach oben), drückt dasselbe mit einem weichen Wischtuch ein und formt, indem man mit der einen Hand in der Mitte festhält, mit der anderen die Ecken aus. Auf diese Weise erhält die Blechform einen genau anschliessenden Stanniolüberzug. Man giesst nun eine bestimmte Menge geschmolzener und etwas abgekühlter Pflastermasse ein, stellt dann mindestens 24 Stunden kalt, schlägt das Pflaster heraus und zieht schliesslich das Stanniol von der Pflastermasse ab. (Nach Eugen Dieterich.) Auf diese Weise lassen sich leicht und schön *Empl. cantharid perpet.* E., *fuscum* u. a. ausgiessen. Eine Vereinfachung dieses Verfahrens besteht darin, dass man die Blechform mit Seifenspiritus ausstreicht und trocknen lässt. Die Seifenschicht verhindert ebenfalls das Ankleben der Pflastermasse an die Blechform, so dass die Pflastertafeln gut aus der Form gehen; sie vermindert aber auch den Glanz auf der Gussfläche, wie man ihn bei Benutzung von Stanniol erzielt.

2. E. Mylius empfiehlt folgende Vorrichtung zum Ausgiessen von Pflastern und Ceraten aller Art, welche gleichfalls Beachtung verdient.

Man legt über einen festen metallenen Rahmen, der mit einem Stück weicher Natronseife innen bestrichen ist, ein Stück trockenes, dünnes, geschmeidiges Pergamentpapier in der Grösse, dass die Ränder etwas über dem Rahmen stehen, schiebt nun einen anderen gerade dazu passenden Rahmen darüber, kehrt den so erhaltenen Trommelboden um, stellt ihn horizontal auf eine Brückenwage, wägt die dickflüssige Pflastermasse hinein, lässt vollständig erkalten und tabulirt mit dem Lineal innerhalb der Form. Nun nimmt man den äusseren Rahmen ab, drückt die Tafel aus dem inneren Rahmen heraus und zieht das Pergamentpapier ab. Die Firma William Martin, Leipzig liefert Doppelrahmen der beschriebenen Art, 10:20 cm und auch grösser.

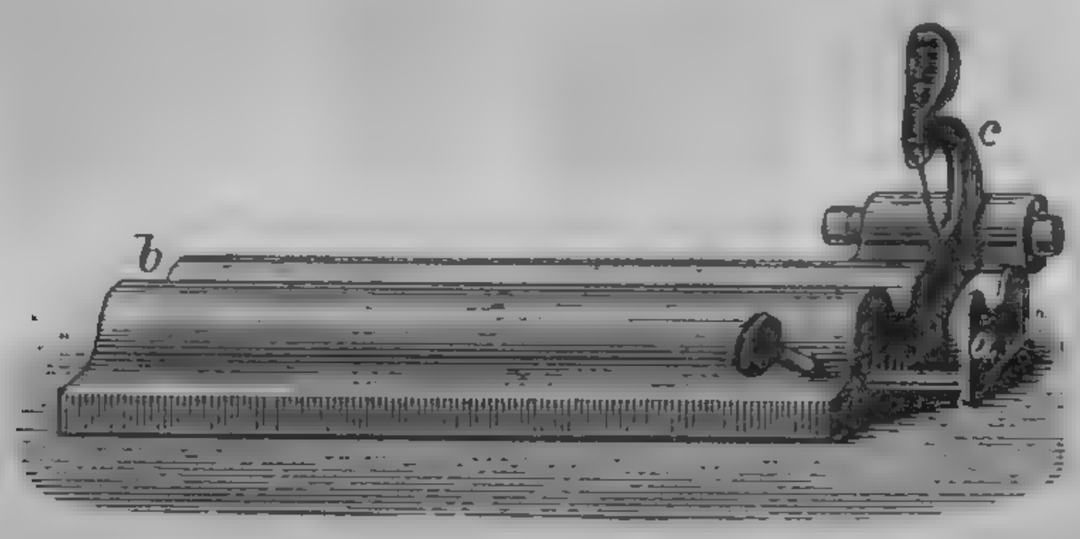


Fig. 135. Pflastertheilmaschine.

3. Sind derartige Formen nicht vorhanden, so formt man sich aus völlig glattem, starkem Conceptpapier Cisten beliebiger Grösse, wischt dieselben mit Talg, weicher Natronseife oder Glycerinsalbe gut aus und giesst nun die bestimmte Menge der dickflüssigen Pflastermasse hinein. Ein grosser Uebelstand bei diesem sonst sehr einfachen Verfahren ist der, dass die mit warmer Pflastermasse gefüllten Cisten schlecht zu handhaben sind und sich ausserdem die Pflastermasse beim völligen Erkalten meistens krümmt. Theilweise kann man dies dadurch verhindern, dass man über die dicht nebeneinander gestellten Cisten, sobald das Pflaster erstarrt ist, kleine Brettchen legt und dieselben entsprechend beschwert.

Das **Streichen der Pflaster.** Gestrichene Pflaster sind — von einigen in der Receptur hier und da verordneten abgesehen — ein Artikel, welchen die Technik dem pharmazeutischen Laboratorium vollständig entrissen hat. Es ist schlechterdings unmöglich, dass das pharmazeutische Laboratorium, wie es durchschnittlich ausgerüstet ist, in diesem Artikel mit den Einrichtungen der betr. Fabriken concurriren kann.

Wesentliche Eigenschaften der in Frage kommenden gestrichenen Pflaster sind, dass dieselben in frisch gestrichenem Zustande nicht zu stark kleben, so dass sie sich gut verpacken und versenden lassen, dass sie aber anderseits während der Aufbewahrung an Klebkraft nicht merklich einbüssen und dass sich die Pflastermasse nicht von ihrer Unterlage ablöst.

Als Unterlage für das Pflaster dient in der Regel Baumwollenstoff (Shirting) nur selten ein anderer Stoff, z. B. Seide, Segeltuch und Cambric für Streck-

verbände bei Heftpflaster. Der betreffende Stoff wird mit Maschinen oder mit der Hand in Stücke von entsprechender Länge getheilt und diese werden vor dem Streichen event. gebügelt.

Damit das fertige Pflaster die oben erwähnten guten Eigenschaften zeige, muss die Masse eine geeignete Zusammensetzung bez. Beschaffenheit haben. Die Vorschriften für die Zusammensetzung ihrer Pflastermassen zum Streichen halten die betreffenden Fabriken natürlich geheim. Soviel aber ist durch Erfahrung festgestellt, dass zur Herstellung von Pflastern, welche Anfangs nicht zu stark kleben, ihre Klebkraft aber behalten, die benutzten Pflastermassen frei von Wasser und Glycerin sein müssen. S. Empl. adhaesiv. und Empl. Lithargyri.

Ganz neuerdings werden Pflastermassen auch auf Mull gestrichen; man erhält so die sog. Pflastermulle, welcher sich die Grosstechnik ebenfalls bemächtigt hat.

Das Streichen der Pflaster erfolgt in der Technik mit complicirten Apparaten. Um gelegentlich einmal ein verlangtes, nicht vorräthiges Pflaster streichen

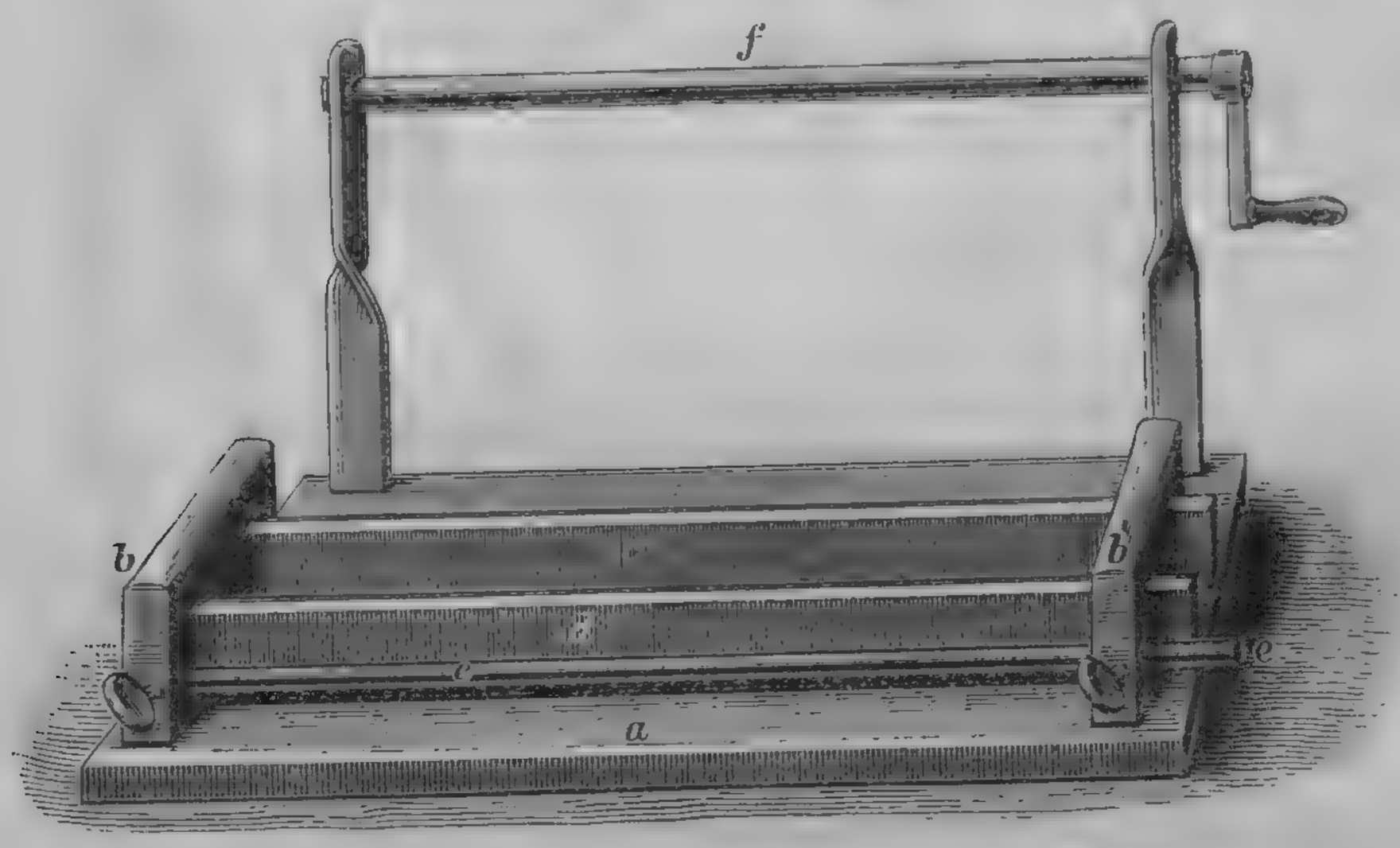


Fig. 136. Pflasterstreichmaschine No. I von Liebau-Chemnitz.
a Gusseiserne Platte. b Ständer zum Einsetzen der Lineale c u. d. e Gasrohr zum Anwärmen des vorderen Lineals d. f Wickelrolle.

zu können, ist wohl in jeder Apotheke eine sog. Pflasterstreichmaschine vorhanden. Von den zahlreichen, z. Th. recht complicirten Pflastermaschinen seien hier die von R. Liebau-Chemnitz aufgeführt, welche bei billigem Preise das leisten, was man von einer solchen Vorrichtung unter den heutigen Verhältnissen überhaupt verlangen kann, überdies sich durch Einfachheit auszeichnen.

Die Streichmaschine besteht aus einer gehobelten Gusseisenplatte; zu beiden Seiten sind Ständer angebracht, zwischen welche genau gearbeitete Lineale geschoben sind, am vorderen Ständer ist ein mit feinen Löchern versehenes Messingrohr angebracht zum Erwärmen des vorderen Lineal mittels Gas oder Benzin. Am hinteren Theil befindet sich eine Wickelrolle zum Aufwickeln der Stoffstreifen. Der Stoff wird zwischen Linealen und Platte hindurch geschoben und die flüssige Pflastermasse aufgegossen, doch empfiehlt sich's, dass beim Streichen 2 Personen thätig sind, die eine zieht den Stoff hindurch, die andere lässt, die Kurbel in der Hand behaltend, den Stoff langsam von der Spindel ablaufen. Die Maschine ist leicht zu reinigen. Das Stellen der Maschine kann entweder durch die zu beiden Seiten angebrachten Federn oder durch Unterschieben von Kartenblättern und sonstigen Papierstreifen bewirkt werden. Durch das Ein-

schieben der beigegebenen Schieber zwischen die Lineale bei Maschine No. II Fig. 137 hat man es in der Hand, ohne Pflasterverlust schmale oder breite Streifen zu streichen.

Aufbewahrungsort der Pflaster sei ein trockener, kühler Ort. Als Aufbewahrungsgefässe eignen sich hölzerne Kästen, für Pflaster mit flüchtigen Bestandtheilen Blechkästen. In diese Gefässe werden die Pflaster in der Art eingeschichtet, dass zwischen je 2 Schichten ein Blatt hartes Papier oder Paraffinpapier zu liegen kommt. Pflaster mit Kräuterpulvern, Spanischfliegenpflaster schimmeln nicht, wenn man sie über Aetzkalk aufbewahrt.

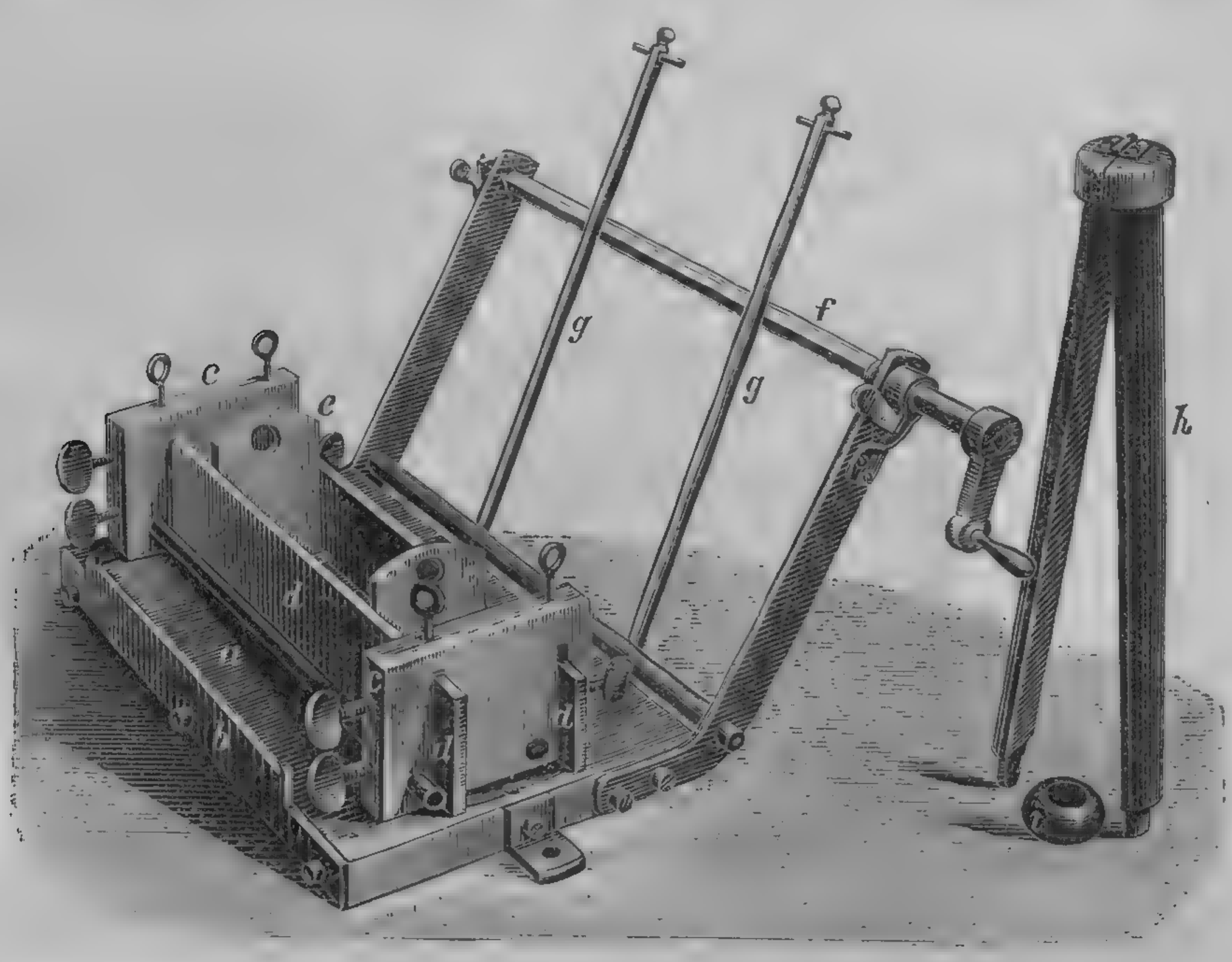


Fig. 137. Pflasterstreichmaschine No. II von Liebau-Chemnitz.
e u. g sind die Vorrichtungen, um die Maschine auf Pflaster verschiedener Breite einstellen zu können, in h wird der Stoffstreifen zur bequemeren Handhabung eingespannt.

Emplastrum adhaesivum.

Heftpflaster; Emplastrum adhaesivum; Emplâtre adhésif ou agglutinatif; Adhaesive plaster.

100 Theile Bleipflaster werden im Dampfbade mit 10 Theilen gelbem Wachs zusammengeschmolzen; dann wird eine geschmolzene Mischung aus 10 Theilen Dammarharz, 10 Theilen Kolophonium und 1 Theile Terpentin hinzugefügt.

Heftpflaster sei bräunlichgelb und klebe stark.

Geschichtliches. Die Griechen und Römer benutzten Harz- und Wachsmischungen, unsere Vorfahren bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts Bleipflaster an Stelle des heutigen Heftpflasters. Eine speziell als *Empl. adhaesivum* benutzte Pflastermischung findet sich erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts aufgeführt. Zuerst

stellte man Heftpflaster aus 2 Th. Bleipflaster und 1 Th. Burgundischem Harz dar, dann wurde noch ein Zusatz von Terpentin gemacht, welcher aber dem Pflaster stark reizende Eigenschaften verlieh. Später erkannte man den schädigenden Einfluss, welchen die Gegenwart von Feuchtigkeit und von Glycerin auf die Klebfähigkeit bez. Haltbarkeit des Heftpflasters ausübte. Man benutzte daher durch längeres Lagern ausgetrocknete Pflaster und Ph. G. I. schrieb auf Grundlage der Versuche von Mohr und Jungclaussen eine Darstellung aus Oelsäure und Bleioxyd vor, bei welcher ein Glyceringehalt des Pflasters der ganzen Sachlage nach ausgeschlossen war. Ph. G. II. änderte diese Vorschrift dahin ab, dass Bleipflaster entwässert, mit gelbem Wachs, Dammarharz, Kolophonium und Terpentin zusammengeschmolzen werden sollte. Das Arzneibuch hat die nämliche Vorschrift mit geringen Abweichungen aufgenommen. Bezüglich des Dammarharzzusatzes ist zu bemerken, dass das Dammarharz die Eigenthümlichkeit besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur hart zu sein, aber schon bei Handwärme zu erweichen. Das ist der Grund dafür, dass Dammarharz sich nicht als Lack eignet für solche Gegenstände, auf welche man sich setzen, oder welche man anfassen soll. Dagegen ist das Dammarharz aus dem nämlichen Grunde grade als Zusatz zu Pflastermassen sehr geeignet.

Darstellung. Dieselbe kann durchaus keine Schwierigkeiten bieten, sobald wasser- und glycerinfreies Bleipflaster vorhanden ist.

Man schmilzt im Dampfbade die vorgeschriebene Menge Bleipflaster mit dem Wachs. Während dieser Zeit schmilzt man in einem geeigneten anderen Gefässe aus Porzellan, emaillirtem Eisenblech oder Kupfer auf freier, aber mässiger Flamme die übrigen Substanzen in der Weise, dass man zunächst das Dammarharz zum Schmelzen bringt, dann das Kolophonium, zum Schluss den Terpentin hinzufügt. Das geschmolzene letztere Gemisch wird, wenn nöthig unter Koliren, in die geschmolzene erstgenannte Mischung eingetragen und gut durchgerührt. Man setzt hierauf die Pflastermasse vom Dampfbade ab und rührt so lange, bis sie consistent geworden ist. Alsdann bringt man sie auf angefeuchtetes Pergamentpapier, malaxirt sie mit angefeuchteten Händen und rollt zu Stangen aus.

Für die Erlangung eines guten Heftpflasters, welches sich namentlich auch zum Streichen eignet, ist es wesentlich, dass alle verwendeten Substanzen möglichst wasserfrei sind. Man benutze daher filtrirtes Wachs und durch Schmelzen geklärten Terpentin. Von den verschiedenen Kolophoniumsorten sind nur die hellen französischen, nicht aber die amerikanischen Sorten zur Heftpflasterdarstellung geeignet.

Bezüglich des zu verwendenden Bleipflasters ist das Arzneibuch von der Voraussetzung ausgegangen, dass das nach der unter Empl. Lithargyri gegebenen Vorschrift erhaltene Bleipflaster frei von Wasser und Glycerin sei. Dies ist indessen nicht unbedingt der Fall. Es muss daher nochmals darauf aufmerksam gemacht worden, dass ein gutes Heftpflaster sich nur unter Benutzung wasser- und glycerinfreien Bleipflasters erzeugen lässt, ebenso müssen die übrigen Materialien wasserfrei sein.

Enthält das Heftpflaster Wasser oder Glycerin, so ist es frischgestrichen sehr klebrig, trocknet aber nach kurzer Aufbewahrung unter Verlust seiner Klebkraft ein.

Der Terpentinzusatz ist von verschiedenen Seiten als ein ungünstiger bezeichnet worden, da ein damit hergestelltes Pflaster immer Reizerscheinungen verursacht.

Unter Beachtung der angeführten Punkte wird man nach der vom Arzneibuch gegebenen Vorschrift ein Heftpflaster gewinnen, welches nicht zu hoch gespannten Erwartungen genügt, die im Handel befindlichen Marken von gestrichenem Pflaster aber allerdings nicht erreicht.

Emplastrum Cantharidum ordinarium.

Spanischfliegenpflaster; Blasenpflaster; Cantharidenpflaster; Emplastrum vesicatorium ordinarium; Emplâtre de cantharides; Emplâtre vésicatoire ou épispastique; Blistering plaster; Vesicatory.

2 Theile mittelfein gepulverte spanische Fliegen werden mit 1 Theile Olivenöl im Dampfbade 2 Stunden erwärmt, dann 4 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Terpentin hinzugefügt, nach dem Schmelzen vom Dampfbade entfernt und bis zum Erkalten gerührt.

Spanischfliegenpflaster sei ein weiches Pflaster.

Geschichtliches. Die Vorschrift zum Spanischfliegenpflaster ist unverändert aus der Preuss. Pharmakopöe durch die Pharm. Germ. I. und II. hindurch in das Arzneibuch übergegangen; sie liefert ein gutes Präparat.

Das Cantharidenpflaster hat eine grosse Neigung zu schimmeln, daher hat man bei seiner Bereitung darauf zu sehen, dass seine Ingredienzien keine Feuchtigkeit enthalten. Das gelbe Wachs, besonders aber der gemeine Terpentin enthalten oft mehr oder weniger Feuchtigkeit.

Daher benutzt man entweder filtrirtes Wachs und durch Schmelzen geklärten Terpentin, oder man entwässert die Mischung von Wachs und Terpentin vor dem Vermischen mit den Canthariden durch einstündiges Erhitzen auf schwacher Flamme unter Umrühren.

Die mittelfein gepulverten Canthariden werden, wenn sie Feuchtigkeit angezogen haben sollten, einen halben Tag in einer Temperatur von nur 20—25° C. in dünner Schicht ausgebreitet getrocknet, bevor sie mit dem Olivenöl gemischt im Wasserbade digerirt werden.

Das Oel mit den Canthariden wird der circa 70° C. warmen flüssigen Pflastermasse zugesetzt und nun bis zum Erstarren anhaltend gerührt, damit die Mischung nicht bröckelig werde, wie schon auf Seite 568 bemerkt wurde.

Das Cantharidenpflaster wird mit Olivenöl ausgerollt. Das Ausrollen geht am leichtesten, wenn das an und für sich sehr weiche Pflaster völlig erkaltet ist und dann noch ungefähr einen halben Tag gestanden hat. Der Arbeitende hat sich nach dem Ausrollen sofort die Hände mit Seife sorgfältig zu reinigen, damit ihm keine Blasen entstehen. Mohnöl oder Leinöl zum Ausrollen zu benutzen ist nicht empfehlenswerth, weil sich alsdann leicht eine harte Schicht an der Oberfläche des Pflasters bildet.

Wenn man nur Spuren Feuchtigkeit enthaltendes Cantharidenpflaster an einem nicht total trocknen Orte aufbewahrt, so schimmelt es. Durch Aufbewahren über Aetzkalk kann man das Schimmeln vermeiden.

Emplastrum Cantharidum perpetuum.

Zugpflaster; Immerwährendes Spanischfliegenpflaster; Emplâtre perpetuel de Janin; Vésicatoire de Janin; Perpetual Cantharides plaster; Warming plaster.

14 Theile Kolophonium werden im Dampfbade mit 7 Theilen Terpentin zusammengeschmolzen, dann 10 Theile gelbes Wachs, 4 Theile Talg hinzugefügt, und die geschmolzene Masse mit 4 Theilen mittelfein gepulverten spanischen Fliegen und 1 Theile mittel-

fein gepulvertem Euphorbium gemischt, darauf vom Dampfbade entfernt und bis zum Erkalten gerührt.

Zugpflaster sei ein grünlichschwarzes Pflaster.

Die Vorschrift zu diesem Pflaster ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen, nur sind die Gewichtsverhältnisse vereinfacht, ausserdem werden jetzt die Spanischen Fliegen und das Euphorbium mittelfein gepulvert angewendet. Der deutsche Name „Zugpflaster" ist nicht sehr glücklich gewählt, weil er den Thatsachen nicht entspricht und auch zu Missverständnissen Veranlassung giebt. Unter Zugpflaster wird fast im ganzen deutschen Reiche das Empl. Litharg. comp. verstanden.

Das Zugpflaster (sog. immerwährende Spanischfliegenpflaster) soll keine Blasen ziehen, sondern, so lange es auf der Haut liegt, diese röthen oder vielmehr auf diese einen fortwährenden Reiz ausüben. Dies ist nur dann möglich, wenn das Pflaster gehörig starr und nicht sehr klebend ist. Klebt es fest an, so würde es, trotz des geringen beigemischten Cantharidenquantums, dennoch in den allermeisten Fällen Blasen ziehen. Das Pflaster der älteren Pharmakopöen entsprach in seiner Zusammensetzung der beabsichtigten allmählichen Wirkung, was man von dem Pflaster des Arzneibuches nicht sagen kann. Dieses wird wie das gewöhnliche Spanischfliegenpflaster Blasen ziehen, wenn auch erst nach etwas längerer Zeit.

Das Zugpflaster lässt sich auf einem geölten Pflasterbrett zu Stangen ausrollen. An einem nicht genügend trocknen Orte bedeckt es sich ebenso wie das gewöhnliche Cantharidenpflaster mit Schimmel, wenn man bei der Bereitung für die Beseitigung der Feuchtigkeit aus den Ingredienzien nicht hinreichend Sorge trug.

Emplastrum Cantharidum pro usu veterinario.

Spanischfliegenpflaster für thierärztlichen Gebrauch.

6 Theile Kolophonium werden im Dampfbade mit 6 Theilen Terpentin zusammengeschmolzen, und der halb erkalteten Mischung 3 Theile grob gepulverte spanische Fliegen und 1 Theil mittelfein gepulvertes Euphorbium gleichmässig beigemengt.

Das Pflaster sei hart.

Die Aufnahme dieses Pflasters in das Arzneibuch erfolgte auf besonderen Wunsch der Vertreter der Veterinär-Medicin. Ueber die Bereitung ist kaum etwas hinzuzufügen. Bezüglich des Formens dieses Pflasters ist zu erwähnen, dass man es zweckmässig mit etwas Olivenöl zu Stangen ausrollt.

Emplastrum Cerussae.

Bleiweisspflaster; Froschlaichpflaster; Emplastrum album coctum; Emplâtre de céruse; Emplâtre blanc cuit; Plaster of cerusse.

7 Theile fein gepulvertes Bleiweiss werden mit 2 Theilen Olivenöl sorgfältig angerieben, und darauf 12 Theile geschmolzenes Bleipflaster zugemischt. Das Gemisch wird unter Umrühren und bisweiligem Wasserzusatze bis zur Pflasterkonsistenz gekocht.

Bleiweisspflaster sei ein weisses Pflaster.

Die Pharm. Germ. II. liess Olivenöl und Bleipflaster zusammenschmelzen und der Mischung gepulvertes Bleiweiss zusetzen. Es wurde nun unter Wasserzusatz bis zur Erreichung der Pflasterkonsistenz gekocht. Bei diesem Verfahren war natürlich eine gleichmässige Vertheilung des Bleiweisses nicht gewährleistet, im Gegentheil war die ganze Pflastermasse stets durch unzählige Bleiweisskörner durchsetzt. Erst Dieterich schlug vor, das Bleiweiss mit dem Oele fein zu verreiben, so dem geschmolzenen Bleipflaster zuzusetzen und nun unter Wasserzusatz zu kochen. D. gab bereits in der I. Aufl. seines Manuales eine Vorschrift dazu und diese Vorschrift fand Aufnahme in das Arzneibuch. Das darnach bereitete Bleiweisspflaster ist völlig frei von Knötchen und enthält demnach das Bleiweiss in fein vertheiltem Zustand.

Die Forderung des Arzneibuches „Bleiweisspflaster sei ein weisses Pflaster" ist ungenügend insofern, als dabei die feine und gleichmässige Vertheilung des Bleiweisses nicht berücksichtigt wird. Da man je nach der mehr oder weniger feinen Verreibung des Bleiweisses ein Pflaster mit oder ohne Körnchen erhält, musste unbedingt noch weiter begehrt werden, dass das Pflaster von kleinen Körnchen und Knötchen völlig frei sein müsse.

Das Arzneibuch hat die Verbesserung angenommen, ohne aber den entsprechenden Nutzen daraus zu ziehen.

Bei der **Bereitung** verfährt man zweckmässig so, dass man zunächst das Bleiweiss zerreibt und siebt, alsdann mit der vorgeschriebenen Menge Olivenöl anreibt. Diese Mischung trägt man hierauf in geschmolzenes Bleipflaster ein und kocht unter dauerndem Zusatz kleiner Mengen Wasser bis zur Pflasterkonsistenz. Ein Ueberhitzen hat man zu vermeiden, weil das Pflaster sonst leicht grau ausfällt.

Das fertige Pflaster wird auf einem sehr sauberen Pflasterbrett oder auf einem Bogen Pergamentpapier unter Anfeuchten mit Wasser ausgerollt. Ausgewaschen braucht es nicht zu werden, da es, wenn ausgewaschenes Bleipflaster verwendet wurde, nur wenig Glycerin enthält.

Seiner **chemischen Zusammensetzung** nach ist es eine Mischung von Bleipflaster mit fein vertheiltem Bleiweiss.

Während der **Aufbewahrung** wird Bleiweisspflaster an seiner Oberfläche etwas gelb. Man hüte es vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas.

Emplastrum fuscum camphoratum.

Mutterpflaster; Universalpflaster; Nürnberger Pflaster; Hamburger Pflaster; Tafelpflaster; Chocoladenpflaster; Emplastrum nigrum s. universale s. Noricum, s. Matris fuscum; Emplastrum fuscum; Emplastrum Minii adustum; Emplâtre de Nuremberg; Onguent de la mère Thècle; Mother-plaster; Sovereignplaster; Universal-plaster.

30 Theile fein gepulverte Mennige werden mit 60 Theilen gemeinem Olivenöl unter fortwährendem Umrühren gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Darauf werden 15 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Kampher, mit 1 Theile Olivenöl verrieben, hinzugefügt.

Mutterpflaster sei schwarzbraun, zähe und rieche nach Kampher.

Die Vorschrift zu dem Mutterpflaster ist fast unverändert aus Pharm. Germ. II. herübergenommen, nur ist jetzt die Menge Olivenöl, welche zum Anreiben des Kamphers benutzt werden soll, dem Gewichte nach angegeben. Zu beachten ist übrigens, dass dem Wortlaute nach zum Kochen des Pflasters das gemeine Olivenöl, zum Anreiben des Kamphers dagegen die bessere Sorte zu verwenden ist.

Bezüglich der **Darstellung** ist Folgendes zu beobachten.

Man bringt die abgewogene Menge gemeines Olivenöl in einen entsprechend grossen Kupferkessel und siebt die Mennige hinein. Schon vorher hatte man das Wachs abgewogen und die Anreibung von Kampher mit Oel (event. unter schwachem Erwärmen) fertig gestellt. Man erhitzt nun über freiem, aber ruhigem Feuer die Mischung von Oel und Mennige unter beständigem Umrühren. Wenn die letzten Antheile des Wassers unter knatterndem Geräusch verdampft sind, zeigt sich in der Regel eine geringe Entwickelung von Kohlensäure. Allmählich wird die Masse schmutzig roth, braunroth, braun. Plötzlich kommt ein Punkt, wo die Masse anfängt, unter lebhaftem Schäumen bläuliche, nach Moschus riechende Dämpfe zu entwickeln. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, hebt man sofort den Kessel vom Feuer, setzt ihn auf den Boden, bez. auf einen Strohkranz und mildert die Reaktion durch Umrühren. Die Pflasterbildung geht nun ohne weitere Wärmezufuhr von selbst zu Ende.

Dass dies der Fall ist, erkennt man daran, dass eine Probe, in kaltes Wasser oder auf eine kalte Steinplatte getropft, sich nicht mehr schmierig, sondern plastisch anfühlt. Ist dies eingetroffen, so setzt man das Wachs hinzu, welches ohne weitere Erwärmung zum Schmelzen kommt.

Schliesslich, wenn das Pflaster auf 50—60° abgekühlt ist, setzt man die Mischung von Kampher und Oel hinzu, rührt gut um und giesst in entsprechende Formen aus. Benutzt man Papierkapseln, so mache man sie aus starkem Papier und streiche sie kurz vor dem Ausgiessen mit Olivenöl ziemlich stark aus. Das Papier lässt sich dann, sobald das Pflaster erstarrt ist, mit Leichtigkeit von dem letzteren abziehen.

Da das Mutterpflaster während der Aufbewahrung erheblich heller wird, überdies meist im Handverkaufe abgegeben wird, so pflegt man ihm zur Erhaltung einer schön dunklen Farbe 5—7% Schiffspech zuzusetzen.

Die bei der Entstehung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind nicht recht aufgeklärt. Indessen kann man sich vorstellen, dass ein Theil des Fettes durch das Bleisuperoxyd zunächst oxydirt wird, bez. bei der hohen Temperatur zerfällt. Das bei dem Zerfall auftretende Wasser ist für die Pflasterbildung jedenfalls nothwendig.

Die Mennige wird zu Bleioxyd reducirt, welches das Oel unter Mitwirkung des entstandenen Wassers verseift, zugleich scheint ein Theil des Bleioxydes auch zu Bleisuboxyd Pb_2O reducirt zu werden.

Vielleicht ist der Gehalt an letzterem die Ursache der dunklen Färbung des Bleipflasters und wahrscheinlich beruht das Hellerwerden des Mutterpflasters darauf, dass das Bleisuboxyd allmählich wieder zu Bleioxyd oxydirt wird.

Mutterpflaster ist ein reizendes, zertheilendes und maturirendes Pflaster.

Emplastrum Hydrargyri.

Quecksilberpflaster; Emplastrum Hydrargyri; Emplastrum mercuriale; Emplâtre mercuriel; Plaster of mercury.

2 Theile Quecksilber werden mit 1 Theile Terpentin unter bisweiligem Zusatze von soviel Terpentinöl, als nöthig ist, um eine zähe, leicht zu bewegende Masse zu erhalten, verrieben und in einer durch Schmelzung erhaltenen, halb erkalteten Mischung von 6 Theilen Bleipflaster und 1 Theile gelbem Wachs gleichmässig vertheilt.

Quecksilberpflaster sei grau und lasse Quecksilberkügelchen mit blossen Augen nicht erkennen.

Die Vorschrift ist nahezu unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen. Bezüglich der Darstellung selbst ist zu bemerken, dass man die Extinction des Quecksilbers in einer ausgedrehten eisernen Schale oder in einem Porzellanmörser

vornimmt. Zweckmässig ist es, das Quecksilber dem Terpentin in mehreren Portionen, und eine neue Menge erst dann zuzusetzen, wenn die vorhergegangene gut verrieben ist. Die Extinction ist möglichst ohne Unterbrechung zu Ende zu führen und dann als genügend anzusehen, wenn sich bei 5facher Vergrösserung in dünner Schicht Quecksilberkügelchen nicht mehr wahrnehmen lassen.

Sobald dies der Fall ist, setzt man die Quecksilberverreibung in mehreren Antheilen unter Umrühren dem halb erkalteten Gemisch von Bleipflaster und gelbem Wachs hinzu und rührt bis zum völligen Erkalten gut durch. Das Pflaster wird mit Hülfe von wenig Wasser zu Stangen ausgerollt.

Bei der Darstellung sind Geräthe aus Kupfer, Zinn, Messing und ähnlichen Metallen oder Legirungen zu vermeiden.

Soll Quecksilberpflaster gestrichen werden, so ist es unter warmem Wasser zu erweichen und dann mit einem allerhöchstens schwach erwärmten Messer über die betr. Unterlage auszubreiten. Beim Schmelzen oder beim Ausstreichen mit einem heissen Messer vereinigt sich das Quecksilber wieder zu Tröpfchen.

Die heutigen Dermatologen (Unna, Hebra, Lang u. A.) ziehen das Quecksilberpflaster, welches keine reizende Nebenwirkung hat, also keinen Terpentin enthält, vor. Das Arzneibuch hätte daher zwei Vorschriften, die eine mit und die andere ohne Terpentin, geben sollen. Abgesehen von einer hier unangenehmen reizenden Wirkung hat jedenfalls der Terpentin als Bestandtheil des Quecksilberpflasters den Nachteil, dass er zur raschen Veränderung des Pflasters beiträgt, anfänglich das Pflaster weich und klebrig und nach einiger Zeit hart und spröde macht. Frisch von der vom Arzneibuch verlangten grauen Farbe, bekommt das Pflaster nach einiger Zeit der Aufbewahrung einen grünlichen Stich. Wenn das Arzneibuch den Terpentinzusatz beibehielt, so musste es auch der damit zusammenhängenden Veränderungen in Farbe und Consistenz gedenken.

Emplastrum Lithargyri.

Bleipflaster; Emplastrum Plumbi simplex s. Lithargyri simplex; Emplastrum diachylon simplex; Emplâtre simple; White diachylon.

5 Theile gemeines Olivenöl, 5 Theile Schweineschmalz und 5 Theile feingepulverte Bleiglätte, welche letztere, mit 1 Theile Wasser zu einem Brei angerieben, zugesetzt wird, werden bei mässigem Feuer unter bisweiligem Zusatze von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist, und das Pflaster die nöthige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade von Wasser befreit.

Bleipflaster soll gelblichweiss sein und darf ungelöste Bleiglätte nicht mehr enthalten.

Geschichtliches. Die alten Griechen bereiteten schon Bleipflaster, indem sie das Bleioxyd und Fett mit Pflanzensäften (*διὰ χυλῶν*, mit Saft) zu Pflaster kochten.

Darstellung. Die Darstellung des Bleipflasters kann auf dreierlei verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Erstens durch Kochen der Mischung aus Bleioxyd, Fettsubstanz und Wasser über freiem Feuer; oder zweitens durch Digestion derselben im Wasserbade; drittens durch Zersetzung einer Oelnatronseife mit einer Bleizuckerlösung.

Die älteste, am meisten befolgte und auch von dem Arzneibuche aufgenommene Darstellungsweise ist die Kochung von Bleiglätte und Fettsubstanz unter Zusatz von Wasser über freiem Feuer.

In einen blankgescheuerten kupfernen Kessel giebt man 10 kg Baumöl und 10 kg Schweinefett, so dass davon nicht mehr als ungefähr der fünfte Theil des Rauminhaltes des Kessels ausgefüllt wird, setzt den Kessel auf einen Windofen und heizt mittels eines mässigen Kohlenfeuers. Sobald das Fett bis ungefähr 110° C. erhitzt ist, was man daran erkennt, dass hineingespritztes Wasser ein Prasseln erzeugt, nimmt man vom Feuer und setzt 10 kg vorher durch ein feines Sieb geschlagene und hierauf mit 2 Liter heissem destillirten Wasser angeriebene Bleiglätte hinzu. Nachdem die geschmolzene Fettmasse, Bleiglätte und Wasser gut durcheinander gerührt sind, wird der Kessel wieder über das Feuer gesetzt und das Gemisch unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen, an seinem unteren Ende glatten und breiten Spatel in's Kochen gebracht und darin unterhalten. Ein Ansetzen der schweren Bleiglätte an den Boden des Kessels hat man durch Umrühren sorgfältig zu verhüten. Nach Verlauf einer Viertelstunde setzt man nun von 5 zu 5 Minuten jedesmal ungefähr 30 bis 40 ccm warmes destillirtes Wasser hinzu. Das Umrühren und Kochen wird ohne Unterbrechung fortgesetzt. Lässt sich nach dem Zusatz von Wasser ein starkes Poltern und Knacken hören, so ist dies auch ein Zeichen einer zu hohen Temperatur. Man nimmt sogleich den Kessel vom Feuer und rührt mit abgewendetem Gesicht um, weil in einem solchen Falle das plötzlich in Dampf verwandelte Wasser die Pflastermasse umherschleudern kann. Unter Umrühren fügt man kleine Mengen Wasser hinzu und, wenn das Poltern nachlässt, setzt man wieder auf's Feuer und fährt im Zusetzen von Wasser und im Umrühren fort. Sehr bequem und sicher verfährt man, wenn man aus einem Wasserreservoir mit Hülfe eines Zapfhahnes das Wasser tropfenweise in langsamem Tempo in die Pflastermasse fallen lässt.

Die anfänglich röthliche Mischung geht allmählich in eine weisslich-graue, zuletzt in eine weissliche über. So lange sie hinreichend Wasser enthält, schäumt sie hoch auf, anfänglich in kleinen, später aber, wenn die Verseifung vorschreitet, in grösseren Blasen. Die Temperatur der kochenden Masse steht mit der Menge des zugesetzten Wassers im Verhältniss. Sie steigt um so höher, je weniger Wasser die Pflastermasse enthält. Steigt sie auf 120°, so ist dies ein Beweis, dass Wasser zugesetzt werden muss. Nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden ist die Pflasterbildung beendigt. Man erkennt dies, wenn man einige Tropfen der flüssigen Masse in kaltes Wasser tröpfelt und die erkalteten Tropfen zwischen den Fingern knetet. Ist die Masse nicht mehr klebrig, zeigt sie sich vielmehr vollkommen plastisch, so hat sie auch die gehörige Consistenz. Man nimmt nun den Kessel vom Feuer und giesst die Pflastermasse, nachdem sie etwas erkaltet ist, in warmes Wasser, in welchem man sie zur Entfernung des Glycerins unter mehrmaligem Ersatz des Wassers auswäscht bez. ausknetet.

Hierauf wird das Pflaster malaxirt und unter Benetzen mit Wasser auf einem sehr reinen Pflasterbrette ausgerollt.

Dasjenige Pflaster, welches zum Streichen oder als Grundlage zur Bereitung anderer Pflaster dienen soll, wird nach dem Auswaschen mit warmem Wasser wieder in den Kessel zurückgegeben und durch Erhitzen mit gespannten Wasserdämpfen von dem in ihm enthaltenen Wasser befreit.

Die Hauptpunkte, welche man bei der Darstellung des Bleipflasters auf die soeben beschriebene Weise zu beachten hat, sollen kurz zusammengestellt werden. Das Baumöl und die Bleiglätte müssen von guter Qualität sein, ersteres sei recht klar und nicht verfälscht mit anderen Oelen, welche gemeiniglich später gelblich werdende Pflaster geben, letztere recht fein gepulvert und präparirt, auch frei von Minium und, wenn es sein kann, frei von metallischem Blei. Die käufliche präparirte Bleiglätte enthält zusammengebackene Klümpchen oder Körner, welche sich sehr schwierig, oft auch gar nicht zerkochen lassen. Deshalb muss sie vor ihrer Verwendung durch ein Sieb geschlagen werden. Während des Kochens, besonders so lange die Masse noch eine röthliche oder gelbgraue Färbung zeigt, wird anhaltend, jedoch ohne alle Hast, vielmehr in ruhigem Tempo umgerührt, damit die Bleiglätte sich nicht absetzen kann. Ist ihr dies möglich, so veranlasst sie nicht nur ein Anbrennen, sie bildet auch am Boden des Kessels Rinden, welche sich schwierig zerkochen lassen und das Pflaster stückig machen.

Während des Erhitzens oder Kochens der Masse darf es dieser nie an Wasser fehlen. So lange die Masse blasig aufschäumt, Wasserdämpfe entweichen oder die entweichenden Dämpfe keinen stechenden Geruch haben, ist auch noch Wasser darin genügend vorhanden. Ist dieses nicht mehr vorhanden, so fällt die Masse auf ihr ursprüngliches Volumen zurück, erreicht einen hohen Wärmegrad und die entweichenden Dämpfe riechen stechend und unangenehm. Tröpfelt man Wasser hinzu, so entsteht sogleich ein heftig polterndes und knatterndes Geräusch. Soweit muss man es jedoch nie kommen lassen, wenn es sich um die Darstellung eines vorzüglich weissen Pflasters handelt. Dem ungeübteren Arbeiter ist anzurathen, lieber etwas mehr Wasser zuzusetzen als zu wenig. Die Arbeit wird dadurch nur insofern erschwert, als eine halbe bis ganze Stunde länger gekocht werden muss. Ist die Masse in's Kochen gebracht, so bedarf es nur eines sehr gelinden Feuers, sie darin zu unterhalten.

Es kommen Fälle vor, dass die Bleiglätte sich schwierig mit dem Oel verseift. Die Ursache hierfür ist entweder, dass sie nicht fein genug gepulvert ist, oder dass sie Mennige enthält. Enthält sie viel kohlensaures Bleioxyd, so geht die Pflasterbildung nur langsam von Statten, weil Bleicarbonat auf die Fette nur langsam verseifend einwirkt. Pharm. Bor. ed. VII. schrieb eine von Kohlensäure befreite Bleiglätte vor. Indessen ist die Entfernung der Kohlensäure aus dem Bleioxyd eine ziemlich heikle Arbeit. Wird dieses nämlich erhitzt, so ist der Punkt, wo die Kohlensäure entweicht und die Bildung von Mennige (*Minium*) beginnt, schwer zu treffen, oder man müsste die Erhitzung bis zum glasigen Schmelzen des Bleioxyds treiben. Dann erhält man zwar ein kohlensäure- und mennigefreies Bleioxyd, aber das Absondern der glasigen Masse aus dem Gefäss und das Pulvern derselben sind unangenehme Arbeiten. Mennige verseift die Fette unendlich schwer, das basisch-kohlensaure Blei dagegen verseift sie nur etwas schwerer als reine Bleiglätte und bleibt ohne Einfluss auf Aussehen und Güte des zu gewinnenden Pflasters. Da das Brunnenwasser schwefelsaure und kohlensaure Salze und auch Kohlensäure enthält, welche einen Theil der Bleiglätte in schwefelsaures und kohlensaures Blei verwandeln und in dieser Form der Einwirkung der Fettsäuren entziehen, so ist zum Zugiessen nur destillirtes Wasser zu verwenden, wie sich dies auch aus dem Texte der Vorschrift des Arzneibuches ergiebt.

Die andere Darstellungsweise des Bleipflasters besteht in der Digestion des Bleioxyds mit Fett und Wasser im Dampfbade.

Steht nur ein gewöhnlicher Dampfapparat zur Verfügung, so ist das Pflasterkochen eine sehr mühsame Arbeit, welche unter Umständen Tage in Anspruch nehmen kann. Ist dagegen ein Dampfapparat mit Dämpfen von 1 bis 2 Atmosphären Spannung vorhanden, so ist das Pflasterkochen eine sehr einfache Operation, denn sie ist in einigen Stunden beendet und man braucht nicht besorgt zu sein, dass das Pflaster anbrennt.

Man hat, um ohne Auswaschen ein glycerinfreies Pflaster zu erzeugen, empfohlen, das Bleipflaster durch Verseifen von Oelsäure mit Bleioxyd darzustellen. Hierbei bildet sich natürlich kein Glycerin, sondern lediglich ölsaures Blei (Bleioleat). Indessen ist zu beachten, dass erfahrungsmässig das beste Bleipflaster erhalten wird, wenn Mischungen verschiedener Fette mit Bleioxyd verseift werden. Etwas Anderes wäre es, wenn man versuchen würde, an die Stelle der Oelsäure geeignete Gemische von Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure etc. treten zu lassen. Für die Seifenfabrikation lässt es sich mit Sicherheit voraussehen, dass dieselbe künftig an Stelle der Fette die freien Fettsäuren verarbeiten wird, für die Pflasterfabrikation ist das Nämliche wahrscheinlich.

Die dritte Bereitungsmethode des Bleipflasters hat nur einen theoretischen Werth. Werden Lösungen von Venetianischer Seife (margarinsaurem und oleïnsaurem Natrium) mit essigsaurem Blei gemischt, so wird essigsaures Natrium erzeugt, welches in Wasser gelöst bleibt, und margarinsaures und oleïnsaures Blei oder Bleipflaster, welches sich unlöslich abscheidet. Durch Abwaschen

und Malaxiren mit kaltem Wasser wird es in den Zustand versetzt, sich zu Stangen ausrollen zu lassen. Es ist nur frisch von weisser Farbe und geschmeidiger Consistenz, wird später aber gelb und brüchig. Diese Darstellung ist kostspielig und das Präparat von dem durch Kochung erhaltenen Pflaster ganz verschieden.

Vorgänge bei der Pflasterbildung. a) Aus Fetten und Bleioxyd. Die Pflasterbildung ist ein Verseifungsvorgang. Unter „Verseifung“ verstehen wir bekanntlich die Spaltung der Fette in Fettsäuren und in Glycerin. Diese Spaltung erfolgt bei Gegenwart von Wasser durch die Einwirkung gewisser Basen auf die Fette. Das in Freiheit gesetzte Glycerin bleibt als solches vorhanden, die freigewordenen Fettsäuren aber verbinden sich, falls Basen bei der Verseifung angewendet wurden, mit desen zu den entsprechenden fettsauren Salzen. Die letzteren nennt man je nach ihren physikalischen Eigenschaften Seifen oder Pflaster.

Seifen nennt man die fettsauren Salze der Alkalien (des Kaliums, Natriums und bedingungsweise auch des Ammoniaks[1]), ferner der alkalischen Erden), Pflaster die sich durch Plasticität auszeichnenden fettsauren Salze des Bleies (und bedingungsweise auch diejenigen des Mangans, Eisens und Zinks) vergl. auch bei Sapo medicatus und bei Glycerin.

Wenn wir als Typus der Fette das stearinsaure Glycerin (Glycerinstearinat) wählen, so würde die Pflasterbildung oder sog. Verseifung in nachstehender Weise verlaufen:

$$\underset{\text{Glycerinstearinat}}{2\,[(C_{17}H_{35}CO_2)_3C_3H_5]} + 3\,PbO + 3\,H_2O =$$

$$\underset{\substack{\text{Bleistearinat}\\\text{(Bleipflaster)}}}{3\,[C_{17}H_{35}CO_2]_2Pb} + \underset{\text{Glycerin.}}{2\,[C_3H_5(OH)_3]}$$

Es ergiebt sich aus dieser Gleichung, dass zur Verseifung ausser Fett und Bleioxyd unbedingt noch Wasser vorhanden sein muss.

b) Aus Fettsäuren und Bleioxyd. Dieser Vorgang ist der sehr einfache der Salzbildung:

$$\underset{\text{2 Mol. Stearinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2H\\C_{17}H_{35}CO_2H\end{matrix}\right\}} + O\,Pb = H_2O + \underset{\text{Bleistearinat.}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2\\C_{17}H_{35}CO_2\end{matrix}\right\}Pb.}$$

c) Die Umsetzung von Seifen mit Bleisalzen entspricht einfach der Salzbildung durch doppelte Umsetzung:

$$\underset{\text{2 Mol. Natriumstearinat}}{\left.\begin{matrix}C_{17}H_{35}CO_2Na\\C_{17}H_{35}CO_2Na\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}CH_3CO_2\\CH_3CO_2\end{matrix}\right\}Pb = \underset{\text{Bleistearinat}}{(C_{17}H_{35}CO_2)_2Pb} + \underset{\text{Natriumacetat.}}{2\,[CH_3CO_2Na]}$$

Da die wesentlichen Fettsäuren des Olivenöls und des Schweineschmalzes Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure sind, so besteht das Bleipflaster seiner chemischen Zusammensetzung nach im Wesentlichen aus Bleioleat, Bleistearinat und Bleipalmitat.

Aufbewahrung. In der Regel bewahrt man den Hauptvorrath des Bleipflasters in Blöcken oder dicken Stangen auf. Dieses Bleipflaster sollte völlig wasserfrei sein, da dasselbe zur Herstellung anderer Pflaster bestimmt ist. Einen kleineren Theil, der zur Abgabe im Handverkaufe oder in der Receptur bestimmt ist, bewahrt man in hölzernen Kasten zwischen Wachs- oder Paraffinpapier auf.

Die Frage, ob man Bleipflaster auf direktem Feuer oder in mit Dampf geheizten Kesseln kochen solle, ist schon längst dahin entschieden worden, dass die Benutzung gespannter Dämpfe das rationellere Verfahren ist. Wenn nun das Arzneibuch das Kochen des Pflasters über freiem Feuer vorschreibt, so leitete die Verf. augenscheinlich der Wunsch, die Herstellung dieses Pflasters auch solchen Laboratorien zu ermöglichen, welche einen diesen Ansprüchen genügenden

---

[1]) s. unter Linimentum ammoniatum.

Apparat nicht besitzen. Dies zugegeben muss es indessen als eine Versäumniss erklärt werden, dass man des Kochens mit Dampf überhaupt nicht gedachte und den einfachsten Ausweg: Ueberlassung der Auswahl der Methode nicht einschlug. Die grösseren Laboratorien werden sich natürlich nicht abhalten lassen, ihr Bleipflaster nach wie vor mit Dampf zu kochen.

Zu Zweifeln giebt ferner die Fassung des Textes Veranlassung, soweit derselbe die Entfernung des Glycerins und des Wassers betrifft. Das Arzneibuch sagt:

> „Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade von Wasser befreit."

Als der zu erreichende Zweck mag den Verfassern die völlige Beseitigung des Glycerins und des Wassers vorgeschwebt haben. In diesem Falle hätte man die klarere Fassung „vom" Glycerin und „vom" Wasser wählen sollen. Aber selbst dann wäre das Mittel des „längeren Erwärmens" im Dampfbade zur Erreichung des Zweckes ungeeignet gewesen. Die Austreibung alles Wassers aus dem Bleipflaster ist selbst dann nicht möglich, wenn man das letztere unter beständigem Rühren längere Zeit im Dampfbade erhitzt. Möglich ist sie unter diesen Umständen nur dann, wenn man die Verdunstung des Wassers durch Weingeistzusatz befördert.

Bei der Charakteristik des Pflasters hätte das Arzneibuch in Bezug auf die Farbe angeben müssen, dass ein Stich in's Graue zulässig, da ein gut ausgetrocknetes Pflaster diesen Stich stets zeigt und da nur das wasserhaltige Präparat rein gelblich weiss ist. Ferner hätte es ebenfalls angeben sollen, dass es nicht röthlich aussehen darf; denn das ist viel leichter festzustellen, als der Nachweiss ungelöster Bleiglätte. Um letztere zu beanstanden, müsste sie sichtbar sein. Eine Angabe über Consistenz fehlt gänzlich, während es doch bekannt ist, dass sich das wasserhaltige Pflaster schmierig anfühlt und sich nicht vom Finger loslöst, wenn es geknetet wird.

Emplastrum Lithargyri compositum.

Gummipflaster; Diachylonpflaster; Diachelpflaster; Triakelpflaster; Zugpflaster; Emplastrum Plumbi compositum. Emplastrum diachylon compositum; Emplâtre de plomb composé; Emplâtre diachylon gommé ou de gommes-résines. Gum-plaster; Diachylon.

24 Theile Bleipflaster und 3 Theile gelbes Wachs werden bei gelinder Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse wird eine unter Hinzufügung von etwas Wasser im Dampfbade bewirkte und durchgeseihte Mischung von 2 Theilen Ammoniakgummi, 2 Theilen Galbanum und 2 Theilen Terpentin zugesetzt.

Gummipflaster sei gelblich, zäh, von gleichmässiger Beschaffenheit, mit der Zeit nachdunkelnd.

Die Vorschrift ist unter Vereinfachung der Gewichtszahlen unverändert aus Pharm. Germ. II herübergenommen worden.

Die **Darstellung** eines gleichmässigen, schönen Gummipflasters ist nicht schwierig. Die gepulverten Gummiharze sind an und für sich weder im Bleipflaster noch im Wachs, noch in der Mischung beider löslich, dagegen zum grösseren Theile in Terpentin, welcher bekanntlich etwas wasserhaltig ist.

Dieser geringe Wassergehalt und ein Zusatz von circa 1—2 Th. Wasser befördern die Erweichung und Zertheilung der erwärmten und flüssigen Gummiharze und Harze. Man hat behauptet, dass sie auch im erwärmten Bleipflaster löslich seien; allerdings zum Theil, wenn das Bleipflaster noch Feuchtigkeit und Glycerin enthält, deren Menge ausreicht, die Gummiharze emulsionsähnlich zu zertheilen.

Um nach der Vorschrift des Arzneibuches mit Sicherheit ein tadelloses Pflaster zu erzielen, wird man wie folgt verfahren:

Die gepulverten oder gereinigten Gummiharze werden im Wasserbade in einem bedeckten Gefässe durch und durch erwärmt, bis sie die Consistenz einer Latwerge angenommen haben. Alsdann besprengt man sie auf 20 Th. mit circa 1 Th. Wasser. Den erweichten Gummiharzen setzt man den Terpentin hinzu. Dieser schmilzt und lässt sich leicht mittels eines erwärmten eisernen Spatels mit den erweichten Gummiharzen zusammenrühren. Bei einer noch unter 100° liegenden Temperatur (bei 90 bis 100°) bilden die harzigen Theile der Gummiharze mit dem Terpentin eine ziemlich klare oder nach dem Wasserzusatz nur wenig trübe Mischung. Der so beschaffenen Lösung der Gummiharze setzt man nun die geschmolzene, ungefähr 70 bis 80° C. heisse Mischung aus Bleipflaster und Wachs nach und nach unter Umrühren hinzu, nimmt das Gefäss aus dem Wasserbade und rührt, bis das Ganze zu erstarren beginnt. Eine Bedingung, die sich eigentlich von selbst versteht und zur Darstellung eines guten Pflasters nothwendig ist, ist die, nur Gummiharze von bester Qualität zu verwenden.

Ueber freiem Feuer und in einem metallenen Gefässe können bei aller Vorsicht leicht die Gummiharze überhitzt werden oder anbrennen, so dass sie sich im Terpentin griesig oder als schwarze oder braune Körnchen absondern und nach dem Einrühren in die Pflastermasse dem Pflaster ein schlechtes Aussehen geben. Ein Koliren des geschmolzenen Pflasters durch Werg zur Entfernung dieser Körnchen nützt wenig.

Schmilzt man Gummipflaster im Wasserbade um, so verliert es nichts an seinem Aussehen, wird es aber über 100° erhitzt, so scheiden sich die gummigen Theile in körniger Form aus und das Pflaster wird unansehnlich. Man hat daher eine Schmelzung des Gummipflasters über freiem Feuer zu vermeiden. Das fertige Pflaster wird mit wenig Wasser zu Stangen ausgerollt. Mit der Zeit trocknet es aus und wird spröde.

Das Publikum fordert häufig ein stärker braun gefärbtes Pflaster. Für diesen Fall muss man präparirten braunen Ocker untermischen. Das Publikum fordert es zum Reifen kleiner Ulcerationen und Drüsengeschwülste.

Obgleich das Arzneibuch es nicht ausdrücklich vorschreibt, so wird man zur Darstellung dieses Pflasters gepulverte Gummiharze oder noch zweckmässiger die nach dem Helfenberger Verfahren auf nassem Wege gereinigten Gummiharze (s. Ammoniacum S. 253) verwenden, letztere namentlich dann, wenn das Pflaster zum Streichen bestimmt ist. Uebrigens bringt E. Dieterich eine sehr zu empfehlende Auflösung der in Frage kommenden Gummiharze in Terpentin nach den Verhältnissen des Arzneibuches in den Handel.

Emplastrum saponatum.

Seifenpflaster; Emplastrum saponatum camphoratum; Emplâtre de savon; Soap-plaster; Soap-cerate.

70 Theile Bleipflaster und 10 Theile gelbes Wachs werden bei mässiger Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse werden unter Umrühren hinzugesetzt 5 Theile mittelfein gepulverte medizinische Seife und 1 Theil Kampher, mit 1 Theil Olivenöl zerrieben.

Seifenpflaster sei gelblichweiss, nicht schlüpfrig.

Diese Vorschrift ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen.

Früher wurde dieses Pflaster als *Empl. saponatum camphoratum* von dem *Empl. saponatum*, welches keinen Kampher enthielt, unterschieden.

Zum Zwecke der Aufbewahrung bringt man das Seifenpflaster entweder in die Form von Tafeln oder von Stangen. Im ersteren Falle empfiehlt es sich, das noch flüssige, aber halb erkaltete Pflastergemisch in Papierkästen auszugiessen, welche mit Olivenöl ausgestrichen sind.

Will man es in Stangen ausrollen, so lässt man es soweit erkalten, dass man es mit den Händen kneten kann und rollt es alsdann mit möglichst wenig Wasser aus. — Vorbedingung zur Gewinnung eines Seifenpflasters, welches sich ausrollen lässt, ist, dass die Pflastermasse möglichst wasserfrei ist. Aus diesem Grunde muss völlig ausgetrocknetes Seifenpulver benutzt werden. Zur Vermeidung von Knötchen in dem Pflaster muss, wie das Arzneibuch auch angiebt, das Seifenpulver zu der halberkalteten Grundmasse unter Umrühren hinzugesetzt werden, auch ist nöthigenfalls das Seifenpulver vorher durch Absieben von zusammengeballten Klümpchen zu befreien.

Emulsiones.

Emulsionen; Emulsions.

Die Samen-Emulsionen werden, wenn nicht andere Verhältnisse vorgeschrieben sind, bereitet aus: 1 Theile Samen und so viel Wasser, dass die Emulsion nach dem Durchseihen 10 Theile beträgt.

Die Oel-Emulsionen werden, wenn nicht andere Verhältnisse vorgeschrieben sind, bereitet aus: 2 Theilen Oel, 1 Theile fein gepulvertem, arabischem Gummi, 17 Theilen Wasser.

Wird *Emulsio oleosa* verschrieben, so ist dieselbe aus Mandelöl zu bereiten.

Allgemeines. Unter Emulsionen versteht man flüssige Arzneimischungen, in welchen an und für sich in Wasser nicht lösliche, bez. mit Wasser nicht mischbare Substanzen durch die kunstgerechte Anwendung gewisser Hilfsmittel in wässeriger Flüssigkeit derartig fein vertheilt (suspendirt oder emulgirt) worden, dass die Mischung im milch- oder rahmartigen Zustande längere Zeit verbleibt, ohne dass die suspendirte Substanz sich abscheidet. Ein Vorbild für die Emulsionen bietet uns die Milch der Säugethiere, z. B. die Kuhmilch.

Von den in einer Emulsion enthaltenen wesentlichen Bestandtheilen werden unterschieden:

1. Das Emulgendum, d. h. diejenige in Wasser nicht lösliche, bez. mit Wasser nicht mischbare Substanz, welche in feine Vertheilung gebracht (oder emulgirt) werden soll. Seiner Beschaffenheit nach ist das Emulgendum entweder ein Fett oder fettes Oel, Balsam, Harz, Wachs, ätherisches Oel, Campher, Moschus oder ein diesen Substanzen nahestehender Körper, z. B. Walrat u. a. m. In der Milch ist das Emulgendum das Butterfett.

2. Das Emulgens, d. h. jenes Hülfsmittel, welches geeignet ist, die feine Vertheilung des Emulgendum herbeizuführen. Das Emulgens ist stets ein quellbarer Stoff, dessen emulgirende Wirkung darauf beruht, dass seine wässerige Lösung die einzelnen Fettkügelchen[1]) so innig umhüllt, dass das Bestreben der letzteren, sich zu grösseren Fetttröpfchen zu vereinigen, ohne Erfolg bleibt. Das Emulgens ist seiner chemischen Natur nach entweder ein eiweiss- oder ein gummiartiger Körper, z. B. Eiweiss, Eidotter, Gummi arabicum oder ein Schleimstoff, z. B. Traganth.

In der Milch sind die in derselben vorhandenen Eiweissstoffe, Albumin und Caseïn, als Emulgens anzusehen.

---

[1]) Das Gleiche gilt natürlich mutatis mutandis auch für die übrigen Emulgenda.

3. Das Menstruum, d. h. diejenige Flüssigkeit, in welcher das Emulgendum mit Hülfe des Emulgens vertheilt werden soll. Das Menstruum ist stets Wasser oder eine wässerige Flüssigkeit, z. B. ein Decoct oder ein Infusum. Falls der letztere Fall eintritt, so ist zu beachten, dass Decocte und Infusa stets in völlig erkaltetem Zustande zur Bereitung einer Emulsion verwendet werden müssen. Das Menstruum in der Kuhmilch ist das Wasser.

Wahre und falsche Emulsionen.

Der Arzt pflegt wahre Emulsionen (emulsiones verae) und falsche oder Schein-Emulsionen (emulsiones spuriae) zu unterscheiden. Mit ersterem Namen bezeichnet er die aus ölhaltigen Pflanzensamen bereiteten, mit dem letzteren alle diejenigen sozusagen künstlichen Emulsionen, bei denen ein besonderes Emulgendum und ein besonderes Emulgens neben dem Menstruum zur Anwendung gelangt. S. a. Samenemulsionen.

Diese Unterscheidung ist auch für den Receptar von einiger Wichtigkeit, insofern, als sie ihm in zweifelhaften Fällen bei mangelhafter Verschreibung seitens des Arztes sofort angiebt, was lege artis zu dispensiren ist. — Beispielsweise verschreibt der Arzt sehr häufig kurzweg: Emulsio Amygdalar. oder noch kürzer: Emuls. amygd. Hier also kann ein Zweifel darüber bestehen, ob eine Emulsion aus Mandelsamen oder eine solche aus Mandelöl gemeint ist. Es ist in diesem Falle jedoch eine Mandelsamenemulsion anzufertigen, weil der Arzt eben nur die Samenemulsionen als wahre oder Emulsiones verae anzusehen gewohnt ist.

Ihrer physikalischen Beschaffenheit nach bilden beide Arten von Emulsionen (emulsiones verae und spuriae) milch- oder rahmartige Flüssigkeiten, aus welchen sich die emulgirten Substanzen auch nach längerem Stehen nicht in sichtbaren Tröpfchen oder Klümpchen abscheiden dürfen. Unter dem Mikroskop betrachtet sieht man bei etwa 100—150facher Vergrösserung sehr deutlich, dass das Emulgendum, also z. B. ein Oel, bei einer guten Emulsion sich in ähnlich feiner Vertheilung befindet, wie etwa das Butterfett in der Milch. Eine solche gelegentliche mikroskopische Vergleichung der Milch mit Emulsionen ist dem Pharmaceuten durchaus zu empfehlen.

Die Haltbarkeit auch einer guten Emulsion ist natürlich nicht eine unbegrenzte. Gerade so, wie sich die Milch bei ruhigem Stehen allmählich in eine fettreichere (Rahm) und eine fettärmere (Magermilch) Schicht scheidet, so werden auch in einer Emulsion nach 12—24 Stunden die oberen Schichten fettreicher. Durch Umschütteln lässt sich zunächst dann wieder eine der ursprünglichen annähernd gleiche Vertheilung bewirken.

Nach längerer Zeit der Aufbewahrung aber wird der Emulsionszustand jeder Emulsion mehr oder weniger aufgehoben werden; die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass das Emulgens in Folge von Gährungsvorgängen chemische Veränderungen erleidet, welche es nicht mehr befähigen, die Umhüllung der einzelnen Fettkügelchen genügend aufrecht zu erhalten und damit der Cohäsion der Fetttröpfchen wirksam entgegenzutreten. Störend beeinflusst wird der Emulsionszustand aber auch durch gewisse Zusätze (Chemikalien), welche geeignet sind, das Emulgens chemisch oder physikalisch zu verändern. Hierher gehören: Säuren, saure Salze, saure Sirupe, grössere Mengen von Neutralsalzen, ferner Alkohol und alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Tincturen.

Die Säuren, sauren Salze und sauren Syrupe wirken dem Emulsionszustande dadurch entgegen, dass sie bei Samenemulsionen das Pflanzeneiweiss[1]) in unlösliche Form bringen (fällen oder coaguliren), ferner aus Gummi arabicum (arabinsaures Calcium) die freie Arabinsäure abscheiden. — Concentrirte Salzlösungen, ebenso Alkohol wirken physikalisch, indem sie durch Wasserentziehung das im Zustand der Quellung befindliche Emulgens weniger quellbar machen und somit ungünstig beeinflussen.

Solche Zusätze sollte der Arzt bei Emulsionen überhaupt vermeiden; wie sich der Receptar ihnen gegenüber zu verhalten hat, wird später erörtert werden.

Samenemulsionen werden aus Pflanzensamen, welche fettes Oel und die zum Emulgiren hinreichende Menge von Eiweiss- oder Schleimstoffen enthalten, dargestellt, wie z. B. aus den Mandeln, dem Mohnsamen, Hanfsamen. Zu ihrer Darstellung wird der Pflanzensamen einige Male mit Wasser durchmischt und abgewaschen, um den anhaftenden Staub zu entfernen. Diese Operation ist schnell geschehen und wird in dem Mörser, worin das Emulgiren vorgenommen werden soll, ausgeführt. Zur Darstellung der Samenemulsion hat man besondere

---

[1]) Die meisten pflanzlichen Eiweissarten werden zu den Caseïnen gerechnet; die letzteren gerinnen nicht beim blossen Erhitzen, wohl aber unter der Einwirkung von Säuren oder Labferment.

Mörser, Emulsionsmörser, entweder aus weissem Marmor oder besser aus einer für diesen Zweck besonders hergestellten, sehr harten Porzellanmasse mit Pistill aus Buchsbaumholz. In den gewöhnlichen Mörsern aus Messing wird eine Samenemulsion stets etwas von dem Metall aufnehmen, und in eisernen Mörsern nimmt sie ein schmutziges Aussehen an. Der im Mörser abgewaschene Samen wird noch mit einigen Tropfen Wasser (auf 10,0 gr Samen 1,0 Wasser) übergossen und nun unter Zerstossen und Reiben vermittels des Pistills zermalmt, bis eine herausgenommene Probe zwischen den Fingern keine fühlbaren Stückchen des Samens wahrnehmen lässt. Der Samen bildet nun eine Teigmasse, welche unter allmählich kleinen Zusätzen von Wasser (Infusum, Decoct) zertheilt und damit gemischt wird. Dann wird die Mischung kolirt, durch Kolatorien entweder aus reiner, locker gewebter Leinwand oder aus sogenanntem Müllertuch. Durch die in dem Samen enthaltenen Eiweiss- und Schleimstoffe wird das in Begleitung dieser Stoffe vorhandene fette Oel in Gestalt mikroskopischer Tröpfchen umhüllt und im Wasser schwebend erhalten. Wird der Samen unangefeuchtet fein gestossen und zerrieben, so wird ein Theil des Oels in etwas grösseren Tröpfchen ausgepresst, welche sich zwar anfänglich emulsionsähnlich mit dem Wasser mischen lassen, sich in der Ruhe aber schneller in Form eines fetten Rahmes abscheiden. Eine Emulsion aus Mandeln oder Mohnsamen bildet eine völlig weisse Flüssigkeit wie Kuhmilch. Der Mohnsamen ist schwer zu zerkleinern. Man hat daher bei der Bereitung einer Mohnsamenemulsion ganz besonders darauf zu achten, dass die Zerkleinerung des Samens eine genügende ist, bevor man mit den Wasserzusätzen beginnt.

Aus 1 Th. Samen sollen 10 Th. Emulsion bereitet werden. Als Kolaturverlust rechnet man halb so viel als das Gewicht des Samens beträgt; 1 Th. Samen emulgirt man daher mit $10^1/_2$ Th. Wasser. Lycopodiumemulsion wird durch Reiben im Mixturmörser hergestellt und nicht kolirt.

Dieses Verhältniss von 1 zu 10 der zu emulgirenden Samenmenge zur Kolaturmenge findet nur Anwendung bei Mandeln-, Mohnsamen- und Hanfsamenemulsionen. Bei Emulsionen aus Samen und Früchten, welche der Tabelle C. angehören, wie *Semen Hyoscyami*, *Semen Crotonis*, *Semen Cataputiae* etc. hat der Arzt sowohl Samenmenge wie Kolaturmenge anzugeben.

Oelemulsionen nennt man Mischungen aus Wasser und irgend einem fetten Oele, welches mit Hilfe von arabischem Gummi in so kleine Tröpfchen zertheilt ist, dass die Mischung einer Milch gleicht und sich in der Ruhe während mehrerer Stunden nicht schichtet. Zur Darstellung einer Oelemulsion ist es wesentlich, Oel, arabisches Gummi und Wasser in einem gewissen und bestimmten Verhältnisse zu mischen.

Das Arzneibuch schreibt vor, 2 Th. Oel, 1 Th. arabisches Gummi[1]) und 17 Th. Wasser anzuwenden. Würde man diese Mengen einfach zusammen zu mischen versuchen, so würde man eine Emulsion nicht erzielen. Es ist vielmehr nothwendig, Oel, Gummi und Wasser zunächst in einem bestimmten Verhältnisse zusammenzumischen und, nachdem die Emulsionirung beendet ist, den Rest des Wassers hinzuzufügen. Als das geeignetste Verhältniss ist das folgende, von Hager angegebene anzusehen: Man nimmt 2 Th. Oel, 1 Th. Gummi und 1,5 Th. Wasser oder wie die arithmetische Recepturformel lautet: die Hälfte des Oeles an Gummi, die Hälfte der Summe von Oel + Gummi an Wasser.

Die Herstellung einer Oelemulsion erfordert eine gewisse Geschicklichkeit und fast jeder Pharmaceut bevorzugt eine bestimmte Methode. Das eben angegebene Verhältniss zwischen Oel, Gummi und Wasser 2 : 1 : 1,5 wird wohl von allen Receptaren eingehalten, indessen existiren in der Art des kunstgerechten Zusammenmischens Abweichungen, von welchen die nachstehend aufgeführten die wichtigsten sind:

---

[1]) Das vom Arzneibuche vorgeschriebene Verhältniss zwischen Oel und Gummi von 2 : 1 ist das gebräuchlichste, doch genügt bei leicht emulgirbaren Oelen schon 1 Th. Gummi für 4 Th. Oel.

a) Man reibt 1 Th. Gummi mit 1,5 Th. Wasser zu einem dicken Schleime an, setzt auf einmal 2 Th. Oel hinzu und reibt das Gemisch bis zur Emulsion.

b) Man bringt in den Mörser 1 Th. Gummi, schüttelt in einer besonderen Flasche 2 Th. Oel mit 1,5 Th. Wasser durch, giesst diese Mischung sofort auf den Gummi und reibt nun bis zur Emulsion.

c) Man mischt 2 Th. Oel mit 1 Th. Gummi gut durcheinander, fügt auf einmal 1,5 Th. Wasser hinzu und emulgirt durch Reiben.

Am sichersten kommt der Anfänger nach c) zum Ziele; er wird wie folgt verfahren: Man bringt in einen Porzellanmörser mit Ausguss 20 gr Oel, welche in einer Porzellankruke abgewogen waren, fügt 10 gr feingepulvertes arabisches Gummi hinzu und rührt durcheinander, bis Oel und Gummi sich gut gemischt haben. Alsdann fügt man auf einmal 1,5 Th. Wasser hinzu, und rührt nun möglichst aus dem Handgelenk so lange, bis ein dicker Rahm sich gebildet hat. Das Gelingen der Emulsion wird durch ein eigenthümlich knackendes Geräusch angezeigt. Mit einem steifen Kartenpapier streift man nun etwa noch an der Wandung des Mörsers und am Pistill ungenügend gemischt anhängendes Oel und Gummi in die Masse und vollendet durch nochmaliges schnelles Rühren die Mischung. Diese aus 2 Th. Oel, 1 Th. Gummi und 1,5 Th. Wasser erhaltene concentrirte Emulsion wird „Emulsum“ genannt.

Erst nachdem in dieser Weise die Vertheilung des Oeles erfolgt ist, setzt man den Rest der vorgeschriebenen Flüssigkeit, also hier 15,5 Th. Wasser in kleinen Antheilen unter Umrühren hinzu. Etwa verschriebene weitere Zusätze werden stets der fertigen Emulsion zugefügt.

Bestehen die Zusätze in Substanzen, welche Wasser aufsaugen, wie *Lycopodium*, *Magnesia usta*, gepulverte Salze, trockene vegetabilische Pulver, so dürfen sie nie für sich dem Emulsum direct zugesetzt werden, sondern müssen entweder vorher mit Wasser angerieben sein oder sie sind dem bereits mit Wasser verdünnten Emulsum zuzusetzen. Im anderen Falle entziehen sie dem Emulsum Wasser und bewirken dadurch die Ausscheidung eines entsprechenden Theiles Oels oder, wie man sagt, ein Umschlagen der Emulsion.

Zur Darstellung bestimmter Mengen Oelemulsion gehören der Vorschrift des Arzneibuchs entsprechend folgende Mengen Oel, Gummi und Wasser:

Oelemulsion gr	Oel gr	Arab. Gummi gr	Wasser zur Darstellung des Emulsums gr	Wasser zur Vervollständigung der Emulsion gr
250,0	25,0	12,5	18,75	193,75
240,0	24,0	12,0	18,0	186,0
200,0	20,0	10,0	15,0	155,0
180,0	18,0	9,0	13,5	139,5
175,0	17,5	8,75	13,12	135,63
160,0	16,0	8,0	12,0	124,0
150,0	15,0	7,5	11,25	116,25
125,0	12,5	6,25	9,38	96,87
120,0	12,0	6,0	9,0	93,0
100,0	10,0	5,0	7,5	77,5
90,0	9,0	4,5	6,75	69,75
80,0	8,0	4,0	6,0	62,0
75,0	7,5	3,75	5,62	58,13
60,0	6,0	3,0	4,5	46,5
50,0	5,0	2,5	3,75	38,75
40,0	4,0	2,0	3,0	31,0
30,0	3,0	1,5	2,25	23,25
25,0	2,5	1,25	1,87	19,38

Die gebräuchlichsten Oelemulsionen sind Mandelöl-, Mohnöl-, Olivenöl- und Ricinusölemulsion. Olivenöl lässt sich nur mit der Hälfte seines Gewichtes arabischem Gummi vollständig und gut emulgiren; bei Mandelöl und Ricinusöl reicht schon eine geringere Gummimenge hin. *Emulsio oleosa* ist stets eine Mandelölemulsion. Man beachte, dass durch Kälte erstarrte Oele sich nur schwierig bez. gar nicht emulgiren lassen.

Die Emulsionen aus Balsamen, wie Copaivabalsam, Perubalsam, werden in ganz gleicher Weise wie die Oelemulsionen bereitet. Bei Perubalsam nehme man besser etwas weniger Wasser und einige Tropfen Weingeist hinzu z. B. 5 gr Perubalsam, 2,5 gr Gummi, 3 gr Wasser und 10 Tropfen Weingeist. Ueber Wachsemulsionen s. Cera flava S. 441.

Euphorbium.

Euphorbium; Gummi-resina Euphorbium; Euphorbe.

Das leicht zerreibliche, mattgelbliche Gummiharz der *Euphorbia resinifera*. Es umhüllt die zweistacheligen Blattpolster, die Blüthengabeln und die dreiknöpfigen Früchtchen und zeigt eine diesen Pflanzentheilen annähernd entsprechende Gestalt.

Euphorbium schmeckt andauernd scharf.

Vorsichtig aufzubewahren.

Geschichtliches. Juba II., König von Mauritanien und Getulien (30 v. Chr. bis 24 n. Chr.) verfasste nach Plinius eine kleine Schrift über die das Euphorbium liefernde Pflanze, welche er seinem Leibarzt Euphorbos zu Ehren benannt haben soll. Nach Anderen bedeutet der Name „gutes Futter“ (*εὖ-φόρβιον*, Futter), wahrscheinlich wie „lucus a non lucendo“. Die Schärfe des Gummiharzes war den Alten wohl bekannt und die Angaben über seine Verwendung sind sehr zahlreich. — Die Stammpflanze wurde nach aus der Droge ausgelesenen Resten von Berg beschrieben, nachdem man bis dahin Euphorbia canariensis L. dafür gehalten hatte.

Abstammung und Gewinnung. *Euphorbia resinifera* Berg ist eine bis 2 m hohe, oft reich verzweigte Pflanze von cactusähnlichem Habitus, die mit ähnlichen Arten in der Gattung Euphorbia die Section Diacanthium Boiss. bildet. Die vierkantigen fleischigen Stengel tragen statt der Blätter in regelmässigen Zwischenräumen an den Kanten zahlreiche, wenig erhöhte Polster, aus denen 2 kurze Dorne (Nebenblattdorne) hervorragen. Kurz oberhalb der Polster entspringen die kurz und dick gestielten Blüthenstände an den oberen Enden der Aeste. Jeder Blüthenstand besteht aus einem mittleren sitzenden und zwei seitlichen, kurz gestielten Cyathien[1]) vom gewöhnlichen Bau der Euphorbiaceenblüthen. Die Pflanze enthält das Euphorbium in zahlreichen Milchschläuchen, die vorwiegend in einer sich nach aussen an den Basttheil der Gefässbündel anschliessenden Schicht liegen, in Gestalt eines weissen Milchsaftes. In den Schläuchen lassen sich beim Behandeln mit Jodlösung die charakteristischen, knochenförmig gestalteten Stärkekörner der Euphorbien erkennen. Schon bei geringen Verletzungen tritt der Milchsaft aus und erhärtet an der Luft.

Die Pflanze scheint auf das Innere Marokkos beschränkt und kommt auf den Vorbergen des westlichen Atlas vor. Man sammelt die Droge zwei Tagereisen nordwestlich von der Stadt Marocco in der Provinz Sragna, hauptsächlich beim Dorfe Alcala im Spätsommer und Herbst, indem die Sammler die Kanten der Stengel anschneiden und das erstarrte Euphorbium später ablösen, wobei Theile der Pflanze mit losgelöst werden. Die Araber nennen die Droge „Ferbioon“; sie soll frisch einen starken und

---

[1]) Jede sogen. Blüthe der Gattung Euphorbia besteht aus zahlreichen einhäusigen und eingeschlechtigen Blüthen, von denen viele männliche um eine weibliche centrale Blüthe gruppirt sind, welche Gruppe von einer gemeinschaftlichen Hülle, dem „Cyathium“, umschlossen ist.

etwas stechenden Geruch besitzen. Beim Sammeln und Verpacken müssen sich die Leute das Gesicht verhüllen. Die Droge wird in Felle verpackt und auf Kameelen in die Hafenorte Mogador, Lathi und Daral-Baida geschafft.

Beschreibung. Euphorbium bildet rundlich-eckige, unregelmässige, oft stalaktitenartige Stücke, die meist beim Sammeln mitabgerissene Theile der Pflanze (Stacheln und Stengelfragmente) einschliessen oder doch die Höhlungen zeigen, in denen diese Stücke lagen, bevor sie durch Eintrocknen herausfielen. Die Form der Stücke entspricht, wie das Arzneibuch angiebt, diesen Einschlüssen. Die einzelnen Stücke sind mattgelblich bis bräunlich, durchscheinend, bestäubt, zerreiblich. Unter dem Mikroskop erscheint es amorph, doch sind hier die oben erwähnten, auffallend geformten Stärkekörner nachzuweisen. Es schmeckt anhaltend und sehr brennend scharf. Gewöhnlich geruchlos, verbreitet es, in grösseren Mengen erhitzt, einen an Weihrauch erinnernden Geruch. Wasser bildet mit Euphorbium keine Emulsion, sondern entzieht ihm nur Gummi und verschiedene Salze. In Wasser ist die Droge wenig löslich, besser in Alkohol, ätherischen Oelen und Aether, doch löst keine dieser Flüssigkeiten das Euphorbium ganz. Säurezahl 13,4, Esterzahl 64,6, Verseifungszahl 78,0 (Kremel).

Bestandtheile. Nach Henke (Arch. d. Pharm. 1886) enthalten 100 Th. 34,60% Euphorbon, 26,95% in Aether lösliches Harz, 14,25% in Aether unlösliches Harz, 1,10% Kautschuk, 1,50% Aepfelsäure, 8,10% mit Alkohol fällbares Gummi und Salze, 12,30% mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze, 1,20% in Ammoniak lösliche Salze und organ. Substanzen.

Das Euphorbon $C_{20}H_{36}O$ bildet weisse, glänzende, luftbeständige Krystalle ohne Geschmack, die die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken. Schmelzpunkt 67—68°. Es ist leicht löslich in Petroleumäther, Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und 90% Weingeist, ferner in 10000 Th. heissen Wassers. Conc. Schwefelsäure färbt es in der Kälte ziegelroth und löst es beim Erwärmen mit rother Farbe. Bei geeigneter Behandlung und Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wurden Kohlenwasserstoffe erhalten, welche zwischen 80 und 350° übergingen, darunter von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe Heptan und Octan, von solchen der aromatischen Reihe Xylol und als Derivate desselben Trinitroparaxylol und Terephtalsäure.

Das in Aether lösliche Harz schmeckt in neutraler Lösung anfangs schwach, nachher scharf, im Schlunde stark kratzend und erzeugt gepulvert heftiges Niesen und Augenentzündung. Schmelzpunkt zwischen 42 und 43°. Das in Aether unlösliche Harz reagirt sauer und schmilzt zwischen 119 und 120°, es schmeckt sehr wenig bitter, meist kratzend, aber etwas zusammenziehend.

Die in Ammoniak löslichen Salze u. s. w. enthalten Schwefelwasserstoff, Chlor, Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure, Kali, Natron, Magnesia, Eisen und organische Substanzen.

Nach Flückiger giebt sorgfältig ausgesuchtes Euphorbium 10% zerfliessliche Asche, in welcher hauptsächlich Chlorkalium nebst Carbonaten des Natriums und Calciums vorhanden ist. Derselbe fand sonst: Harz 38%, Euphorbon 22%, Gummi 18%, äpfelsaure Salze 12%, Asche 10%.

Das **Pulvern** des Euphorbiums ist sehr gefährlich. Der dabei aufsteigende Staub erregt nämlich heftiges und anhaltendes Niesen, gefährliche Entzündung der Augen, Nase und des Gesichts, Nasenbluten, Aufschwellen des Gesichts. Das hier zuletzt Gesagte werde besonders beherzigt und nicht vergessen, wenn man Euphorbiumpulver abzuwägen oder mit anderen Stoffen zu mischen hat. Beim Pulvern, welches in einem Stossmörser, der mit einem hölzernen Deckel oder mit Lederdecke versehen ist, im Freien vorgenommen wird, hat der Arbeiter über das ganze Gesicht ein etwas feuchtes Tuch zu binden und auch Handschuhe anzuziehen. Theils um das Stäuben zu mindern, theils um das Anbacken im Mörser zu verhindern, setzt man auf ungefähr 500 gr des Euphorbium 8—10 süsse Mandeln hinzu. Das mittelfeine Pulver wird in einem Siebe mit Deckel durchgeschlagen.

Aufbewahrung. Euphorbium soll in der Reihe der vorsichtig aufzubewahrenden Arzneikörper seinen Platz haben. Das Umfüllen und Abwägen des Pulvers ist mit Behutsamkeit auszuführen, um ein Stäuben und Verstreuen zu vermeiden, denn der eingeathmete oder in die Augen aufgestiegene Staub kann Ursache von Entzündungen werden. Nur als feines Pulver kommt es in Gebrauch, z. B. zum *Empl. Cantharid. perpetuum*.

Anwendung. Früher wurde das Euphorbium in Gaben von 0,025—0,05—0,1 gr als Drasticum gebraucht. Es erzeugt leicht heftige Entzündungen des Magens und Darmkanals und wirkt in grösseren Gaben giftig. Gegenmittel sind Opium, schleimige und ölige Mittel. Aeusserlich wird es viel als Rubefaciens, Reizmittel für torpide Geschwüre und als Zusatz zu Vesicatorien angewendet.

Es findet noch ausgedehnte Verwendung in der Veterinärmedicin als Tinktur und in Salben. Man thut gut, wenn man es mit anderen Harzen oder Canthariden zu mengen hat, das Pulver etwas mit Ol. Terebinth. zu besprengen.

Extracta.

Extrakte; Extraits; Extracts.

Die zur Bereitung der Extrakte bestimmten Substanzen müssen zerkleinert in dem vorgeschriebenen Grade der Feinheit angewandt werden. — Die wässerigen Auszüge werden sofort bis auf ein Drittel ihres Raummaasses verdampft, einige Tage an einen kalten Ort bei Seite gestellt und durchgeseiht. Die weingeistigen und ätherhaltigen Auszüge werden abgegossen und filtrirt.

Die Auszüge werden dann unter Umrühren im Dampfbade bis zur Extraktdicke eingedampft; bei wässerigen und weingeistigen Auszügen darf die Verdampfungstemperatur 100°, bei ätherischen 50° nicht übersteigen. Die mit Hülfe von Weingeist bereiteten Extrakte sind gegen Ende des Eindampfens mit kleineren Mengen Weingeist zu versetzen und unter Umrühren fertigzustellen.

Die Extrakte werden hinsichtlich der Konsistenz in 3 Abstufungen bereitet, nämlich

1. dünne, welche dem frischen Honig gleichen,
2. dicke, welche erkaltet sich nicht ausgiessen lassen,
3. trockene, welche sich zerreiben lassen.

Die trockenen werden in der Weise bereitet, dass man die Extrakte in Porzellangefässen abdampft, bis sie eine zähe und nach dem Erkalten zerreibliche Masse darstellen, welche letztere man noch warm mit einem Spatel aus dem Gefässe herausnimmt, in dünne Streifen zieht und bei gelinder Wärme trocknet.

Ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extraktlösung (1 = 4) gebracht ist, darf nach dem Erkalten nicht röthlich gefärbt erscheinen.

Trockene narkotische Extrakte werden aus dicken Extrakten bereitet, indem man 4 Theile Extrakt und 3 Theile feingepulvertes Süssholz in einem Porzellangefässe mengt und das Gemisch im Dampfbade austrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Die trockene Masse wird noch warm zerrieben und ihr so viel feingepulvertes Süssholz zugemischt, dass das Gewicht der Gesammtmenge 8 Theile beträgt.

Lösungen narkotischer Extrakte dürfen, nach folgender Vorschrift bereitet, vorräthig gehalten werden:

10 Theile Extrakt, 6 Theile Wasser, 1 Theil Weingeist,
3 Theile Glycerin.

Unter Extrakten versteht man im Allgemeinen Arzneistoffe, welche durch Ausziehen (Extraktion) aus Rohstoffen mit Hülfe verschiedener Lösungsmittel, wie Wasser, Weingeist, Aether u. a. m. und Eindampfen des flüssigen Auszuges bis zur weicheren oder stärkeren Honigdicke oder bis zur Trockne gewonnen werden.

Die Extrakte sollen also die wirksamen Bestandtheile derjenigen Rohstoffe, aus welchen sie dargestellt wurden, in concentrirter Form enthalten.

Damit dieses Ziel erreicht werde, muss in jedem einzelnen Falle das Extraktionsmittel der auszuziehenden Droge, bez. dem in derselben enthaltenen wesentlichen oder wirksamen Bestandtheile angepasst werden.

Sind daher die in einem Rohstoff enthaltenen wirksamen Bestandtheile in Wasser löslich, so bewirkt man die Extraktion mit Wasser; sind sie, wie z. B. Gemische harziger Stoffe, in Wasser unlöslich, aber in Weingeist löslich, so benutzt man letzteren als Extraktionsmittel. Des Aethers bedient man sich nur in wenigen Fällen, und zwar in der Regel dann, wenn die zu extrahirenden Bestandtheile in Aether löslich, zugleich aber so leicht flüchtig sind, dass es geboten ist, die Concentration des Auszuges bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. — Unter Umständen benutzt man an Stelle von reinem Aether auch Mischungen von Aether und Weingeist.

Arten der Extrakte. Man unterscheidet demnach wässerige, weingeistige, ätherweingeistige und ätherische Extrakte. Da die Säfte der frischen Vegetabilien gewöhnlich auch die wirksamen Bestandtheile in reichlichster Menge enthalten, so werden einige narkotische Extrakte aus den frischen Säften der blühenden Kräuter, nachdem daraus durch geeignete Behandlung die unwirksamen Stoffe (Schleim, Chlorophyll, Eiweiss etc.) entfernt sind, hergestellt.

Bereitung. Als allgemein gültige Regeln für die Darstellung der getrennt zu besprechenden wässerigen, weingeistigen und ätherischen Extrakte sind nachstehende anzuführen:

1. Es dürfen nur beste Vegetabilien und, wo dies zulässig, in möglichst zerkleinertem Zustande verarbeitet werden.

2. Das Ausziehen oder Extrahiren ist so auszuführen, dass die möglichst geringe Menge des Lösungsmittels angewendet wird, weil ein langes Erhitzen der Extraktlösungen Zersetzungen im Gefolge hat.

3. Das Maceriren ist bei 15—20° vorzunehmen und soll bei wässerigen Extrakten die Dauer von 48 Stunden nicht überschreiten, damit nicht durch Gährungsvorgänge, Schimmeln etc. Zersetzung der Extraktlösungen eintritt.

4. Vegetabilien, welche mit kochend heissem Wasser ausgezogen werden sollen, also für Wasser schwer durchdringbar sind, wird man zweckmässig vorher 12 Stunden maceriren und dann im Dampfbade 2—3 Stunden erhitzen (wenn möglich in Steintöpfen).

5. Alle Extraktlösungen (ohne Ausnahme) müssen im Dampfbade oder besser noch im Vacuumapparate, niemals aber über freiem Feuer eingedampft werden.

6. Es dürfen zum Eindampfen nur Porzellan- oder unglasirte Thonschalen Verwendung finden, niemals aber Metallgefässe, auch nicht Zinnschalen, weil die Extrakte, sobald sie anfangen, concentrirter zu werden, in letzteren, welche die Hitze besser leiten, zu stark erhitzt werden, und meistens eine dunklere Färbung, oft sogar brenzlichen Geruch annehmen. Im Nothfalle könnte man die dünnen Extraktlösungen bis zur Sirupsconsistenz in Zinnschalen unter

beständigem Rühren eindampfen, das Eindampfen aber hierauf in Porzellan- oder Thonschalen zu Ende führen.

7. Es muss während des Eindampfens dauernd gerührt werden, da, wie schon unter 6. erwähnt, durch Abkürzung der Abdampfzeit stets ein hellfarbigeres Extrakt von besserem Geruch erzielt wird. Das Rühren darf auch nicht auf längere Zeit unterbrochen werden, weil sich sonst schnell eine für die Wasserdämpfe undurchdringbare Haut auf der Oberfläche bildet und das Ganze sich dann stark erhitzt, besonders in Zinnkesseln.

8. Zu spirituösen Extrakten müssen, sobald sie Sirupsconsistenz erreicht haben, von Zeit zu Zeit Weingeistzusätze (das Spiritusdestillat kann man dazu benutzen) gemacht werden, um die harzigen Ausscheidungen wieder gleichmässig zu vertheilen.

Extraktconsistenz. Man unterscheidet je nach dem Consistenzgrade der kalten Extrakte:

1. Dünne Extrakte, welche dem frischen (flüssigen) Honig gleichen, sich also giessen lassen;

2. dicke Extrakte, welche sich nicht giessen lassen, von der Consistenz des auskrystallisirten Honigs;

3. trockene Extrakte, welche sich zu Pulver zerreiben lassen. Trockene narkotische Extrakte etc. s. weiter unten.

A. Wässerige Extrakte. Die Zerkleinerung der Vegetabilien spielt bei der Darstellung der wässerigen Extrakte, welche meistens in Wasser klar löslich sein sollen, eine wichtige Rolle. Wenn es sich nicht um Substanzen mit hohem Schleimgehalt handelt, ist der Regel nach im Interesse eines vollkommenen Ausziehens eine möglichste Zerkleinerung erwünscht. Man verarbeitet also *Cortex Cascarillae, C. Chinae, Stipites Dulcamarae, Radix Liquiritiae, Rhizom. Graminis, Lignum Campechianum, Lign. Quassiae* u. s. w. als grobes Pulver, dagegen schleimreiche Substanzen, wie *Rad. Gentianae, — Rhei, — Taraxaci* in Form staubfreier Species.

Die Kräuter schneidet man je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger fein und befreit sie vor allen Dingen durch sorgfältiges Absieben von Staub.

Das Ausziehen bewirkt man am besten so, dass man die Substanz mit der vorgeschriebenen Menge Wasser 12—24 Stunden macerirt, dann abpresst, den Pressrückstand aber mit der genügenden Menge heissen Wassers übergiesst und nach 3—6 stündigem Stehenlassen das Auspressen wiederholt.

Als Ansatzgefässe eignen sich für Apotheken mit durchschnittlichem Betriebe am besten Steintöpfe oder kleinere Fässer, da die Extrakte gegenwärtig doch in erheblich geringeren Mengen dargestellt und verbraucht werden als früher. Für den fabrikatorischen Betrieb hat Hager in seinem Kommentar zur Pharm. Germ. II. Bd. I, 656 ein „Extrahirfass mit Pressvorrichtung“ angegeben. Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser Vorrichtung um so mehr, als heute wohl jedes pharmazeutische Laboratorium mit einer geeigneten Presse ausgestattet ist, welche auch für diesen Zweck völlig ausreicht. In den letzten Jahren hat sich besonders die Differential-Hebelpresse eingeführt, bei deren Benutzung man keiner Presssäcke bedarf.

Das Klären der Extraktlösungen. Durch die Behandlung mit kaltem Wasser wird das in jeder Pflanze enthaltene Pflanzeneiweiss ausgezogen, welches beim Eindampfen gerinnen, das Extrakt also trüben würde. Es ist daher nothwendig, dieses Eiweiss vor dem Eindampfen zu beseitigen. Zu diesem Zwecke vermischt man beide Auszüge, d. h. den mit kaltem und mit warmem Wasser bereiteten, setzt verrührtes Fliesspapier hinzu und kocht ohne Verzug entweder über freiem Feuer oder im Kochkessel mit gespannten Dämpfen auf. Unter diesen Umständen wird das Eiweiss coagulirt und klärt mit Hülfe der Papierfaser die Extraktlösung. Filtrirt man nun durch Flanellspitzbeutel, die man vorher durch Aufgiessen mit in Wasser verrührtem Filtrirpapier gedichtet

hat und giesst das zuerst Ablaufende einige Male zurück, so erhält man mit leichter Mühe sehr blanke Filtrate, die im Vacuumapparate stets, und beim Abdampfen auf dem Dampfbade meist klar lösliche Extrakte liefern. Oder man kocht die vereinigten Auszüge auf, dampft sie sofort (ohne zu koliren) bis auf ein Drittel ihres Raummaasses ein und stellt einige Tage an einem kalten Orte zum Absetzen bei Seite, decanthirt und giesst durch einen Spitzbeutel. Die klare Lösung wird bis zur Extraktconsistenz eingedampft.

In einigen Fällen ist es zweckmässiger, der concentrirten Lösung etwas Weingeist zuzusetzen, mehrere Tage bei Seite zu stellen, zu decanthiren, hierauf zu koliren bez. zu filtriren, den Weingeist durch Destillation abzuziehen und den Rückstand einzudampfen. Bei den einzelnen Extrakten werden noch nähere Angaben hierzu gemacht werden.

Hat man Vegetabilien zu extrahiren, welche wie *Gentiana* oder *Taraxacum* Pektin oder Inulin enthalten, so muss der zweite Auszug gleichfalls auf kaltem Wege hergestellt werden, weil sich diese Substanzen, deren Uebergehen in das Extrakt vermieden werden soll, nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser lösen.

Eine Substanz mit heissem Wasser zu übergiessen, ohne dass eine Maceration vorhergegangen ist, wie dies das Arzneibuch z. B. bei *Extract. Cascarillae* vorschreibt, ist nach Dieterich irrationell und fehlerhaft.

Wie dies schon aus den Generalregeln hervorgeht, muss man zur Abkürzung des Abdampfens zum Ausziehen nur so viel Wasser anwenden, als gerade nöthig ist, um den Rohstoff zu erschöpfen.

In den heissen Sommermonaten lasse man den kalten Aufguss nicht länger als 12—24 Stunden stehen, weil sonst die Lösung sehr leicht in Gährung geräth oder schimmelt.

Aus demselben Grunde ist auch die Frage, ob wässerige Extrakte besser durch Perkolation oder Maceration hergestellt werden, zu Gunsten der Maceration zu beantworten, weil eine Perkolation zu lange Zeit in Anspruch nimmt und meistens verdorbene Extraktlösungen resultiren würden.

Das Eindampfen muss durch anhaltendes Rühren beschleunigt werden, um den Erhitzungsprozess möglichst abzukürzen; es sind dabei Metallschalen zu vermeiden (siehe Generalregeln). Wer irgend in der Lage ist, verwende den Vacuumapparat, welcher weiter unten beschrieben werden soll; er liefert stets ein weit wirksameres Präparat wie das offene Dampfbad und ist viel leistungsfähiger; doch dürfen nur solche Apparate Verwendung finden, die über 1 mm stark zinnplattirt sind.

Scheiden wässerige Extrakte, wie z. B. *Extr. Cascarillae*, beim Eindampfen harzige Theile aus, so kann man etwas weiter eindampfen, als nothwendig ist und durch Zusatz von Weingeist auf die vorschriftsmässige Consistenz bringen. Auf diese Weise erzielt man dann stets homogene Extrakte.

B. Weingeistige Extrakte. Die Darstellung der weingeistigen Extrakte besteht in Maceration oder Digestion der möglichst zerkleinerten Substanzen mit mehr oder weniger verdünntem Weingeist, darauf folgendem Auspressen, Filtriren, ferner Abdestilliren des Weingeistes und Abdampfen der zurückbleibenden Extraktlösung unter anhaltendem Rühren. Sobald sich hierbei harzige Substanzen ausscheiden, setzt man von dem abgezogenen Weingeiste entsprechende Mengen hinzu und sucht durch fleissiges Rühren während des weiteren Abdampfens ein gleichmässiges Extrakt zu erzielen. Den Rest des abgezogenen Weingeistes kann man wieder zum Extrahiren neuer Mengen des nämlichen Rohstoffes benutzen.

Um einen möglichst geringen Verbrauch des kostspieligen Lösungsmittels zu ermöglichen, verwendet man die Substanzen in grober Pulverform. Obgleich das Pulvern aromatischer Vegetabilien ein vorheriges Trocknen voraussetzt und damit einen Verlust an flüchtigen Stoffen bedingt, so kommt der letztere doch nicht in Betracht, weil beim Abdampfen der Auszüge ohnehin der grösste Theil

der flüchtigen Stoffe verjagt wird. Das Destillat bei der Darstellung von Extr. Absynthii z. B. ist stets durch gleichzeitig übergehendes ätherisches Oel mehr oder weniger braungrün gefärbt, und um so dunkler, je wasserhaltiger das Spiritusdestillat wird. Bei nicht zu grossen Mengen kann man hier, da bei weingeistigen Extrakten Schimmelbildung oder das Auftreten einer Gährung nicht zu befürchten ist, die Methode des Perkolirens oder Deplacirens anwenden; jedoch muss man sich auf einen langsameren Verlauf der Arbeit gefasst machen. Man verfährt dann genau so, wie dies unter *Extracta fluida I* beschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die vereinigten Auszüge filtrirt, abdestillirt und eindampft.

Mit der Maceration kommt man natürlich viel schneller zum Ziele.

Benutzt man den Vacuum-Apparat zum Abdampfen der weingeistigen Extrakte, so werden meistens gleich homogene Extrakte resultiren; auch erhält man auf diese Weise stets hellere Extrakte.

Einige narcotische Extrakte werden aus frischen Vegetabilien hergestellt. Dieses Verfahren wird unter *Extractum Belladonnae* erläutert werden.

C. Aetherische oder ätherweingeistige Extrakte.

Auch hier gilt für die Zerkleinerung der Vegetabilien das bereits im vorigen Kapitel Gesagte. Bei der Aether-Extraktion bewährt sich wohl am besten das Verdrängungsverfahren, weil es den geringsten Aetherverlust verbürgt. Von den (im bedeckten Trichter) filtrirten Auszügen destillirt man unter Benutzung des Liebig'schen Kühlers den Aether oder Aetherweingeist ab und dampft die zurückbleibende Extraktlösung in einer Porzellanschale im Dampfbade bis zur vorgeschriebenen Dicke ein. Man benutzt hierzu sehr vortheilhaft den Hager'schen Dunstsammler.

Ausser den vorher besprochenen Extrakten giebt es noch drei Arten, welche hier erwähnt werden müssen, nämlich die trockenen narkotischen Extrakte, die Lösungen narkotischer Extrakte und die Fluidextrakte, welche letzteren in einem besonderen Kapitel unter Extracta fluida später behandelt werden.

a) Trockene Extrakte werden in der Weise bereitet, dass man die Extraktlösungen so weit eindampft, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe sich zu einem groben Pulver zerreiben lässt. Nun zerzupft man die noch warme Extraktmasse in dünne Lamellen, breitet diese über Pergamentpapier aus und lässt bei einer 30 bis 40° nicht übersteigenden Wärme im Trockenschranke nachtrocknen. Das vollständig ausgetrocknete Extrakt wird in einem angewärmten Mörser grob zerrieben und ohne Verzug in völlig trockne kleine Flaschen, welche gut zu verschliessen sind, gebracht.

b) Trockene narkotische Extrakte. Narkotische Extrakte werden sehr häufig vom Arzte zu Pulvermischungen verordnet und zu diesem Zwecke in trocknen Verreibungen vorräthig gehalten, zu welchen das Arzneibuch Süssholzpulver vorschreibt. Man verfährt bei der Darstellung derselben am besten so, dass man in einen entsprechend grossen Porzellanmörser 100 Theile vorher sorgfältig getrocknetes Süssholzpulver bringt und nun auf das Pulver, ohne dass man die Mörserwandung mit dem Extrakt berührt, z. B. *100 Th. Extr. Belladonnae* wägt. Man stellt nun den Mörser in's Dampfbad mit der Vorsicht, dass man ein Tuch unterlegt, vermischt durch Rühren mit einem Spatel das Extrakt mit dem Pulver so lange, bis eine möglichst vollständige Zertheilung des Extrakts mit dem Süssholzpulver erreicht ist, nimmt nun den Mörser vom Dampfbade, arbeitet die Masse tüchtig durch und bringt hierauf die Mischung auf Pergamentpapier dünn ausgebreitet in den Trockenschrank. Bei einer Temperatur von 30—35° lässt sich das Extrakt nach einigen Tagen pulvern und durch ein geeiguetes Sieb schlagen. Vor dem Pulvern setzt man noch soviel getrocknetes Süssholzpulver hinzu, dass das Gesammtgewicht 200 Theile beträgt. Man bewahrt die trockenen narkotischen Extrakte am besten in kleinen, gut verschlossenen Flaschen an einem trockenen Orte unter den Mitteln der Tabelle C. auf und fügt der Signatur noch hinzu: „*Sumatur duplum*“.

c) Extraktlösungen.

Die Zweckmässigkeit der Lösungen narkotischer Extrakte, mit Hülfe deren man kleine Mengen der Extrakte leicht und bequem abwägen kann, wurde bereits von Pharm. Germ. II. anerkannt, deren Vorschrift von dem Arzneibuch übernommen worden ist.

10 Theile Extrakt werden in 6 Theilen Wasser, 1 Theile Weingeist und 3 Theilen Glycerin gelöst. Diese Lösungen halten sich lange Zeit, doch wird man grössere Mengen nicht vorräthig halten. Sie sind meistens klar, doch ist ein jedesmaliges Umschütteln vor dem Gebrauche anzurathen, da sich sehr häufig ein grösserer oder geringerer Bodensatz bildet.

Der Signatur des Standgefässes ist ebenfalls *Sumatur duplum* hinzuzufügen; auch empfiehlt es sich, die Anzahl der Tropfen, welche 1 gr der Extraktlösung entsprechen, auf dem Gefässe zu vermerken.

Aufbewahrung. Die nach obigen Methoden hergestellten Extrakte halten sich bei sorgsamer Aufbewahrung vorzüglich. Bei den dünnen und dicken Extrakten hat man darauf zu achten, dass sie nicht eintrocknen, bei den trockenen, dass sie nicht Feuchtigkeit anziehen und zusammenbacken.

Dünne und trockene Extrakte bewahrt man in weithalsigen Glasflaschen mit Korkstopfen auf; grob gepulverte trockene Extrakte conserviren sich besser als feingepulverte, welche leichter zusammenbacken. Da die Korkstopfen sehr leicht an dem Flaschenhals festkleben, falls Extrakt an dem Flaschenhalse haftet, so legt man besser ein Stück trockenes Pergamentpapier oder Stanniol über die Oeffnung der Flasche und drückt nun den Stopfen fest ein, um ihn noch mit Pergamentpapier zu überbinden. Trockene Extrakte schütte man aus demselben Grunde nie aus der Flasche heraus, sondern benutze stets, wenn auch etwas umständlicher, einen Löffel zum Herausnehmen. Glasstopfen sind zu verwerfen, da sie selten gut schliessen.

Die dicken Extrakte werden in steingutenen oder porzellanenen Töpfen mit gutschliessenden Deckeln von derselben Masse aufbewahrt, wobei man beachte, dass der Rand des Gefässes stets von Extrakt frei zu halten ist, damit der Deckel nicht anklebt, sondern sich leicht und bequem abnehmen lässt. Thongefässe sind nur dann zulässig, wenn sie unglasirt sind, weil fast alle Glasuren auf Thon Bleioxyd enthalten, welches von den fast in jedem Extrakte vorhandenen Pflanzensäuren gelöst wird. Alle Extrakte bewahrt man am besten an einem trockenen und nicht zu warmen Orte, also in der Materialkammer auf.

Prüfung. Während man sich früher nur auf den Geruch und Geschmack verliess, um die Identität eines Extraktes festzustellen, ist man in neuerer Zeit bemüht gewesen, speziell für die narkotischen Extrakte brauchbare, genauere Methode zur Identität- und Werthbestimmung aufzufinden, welche hauptsächlich auf der quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes der narkotischen Extrakte beruhen.

Das Arzneibuch hat wohl mit Rücksicht darauf, dass die vorgeschlagenen Methoden der Verbesserung noch fähig sind, im Allgemeinen und zwar mit Recht von der Werthbestimmung der Extrakte abgesehen, nur für *Extr. Opii* ist eine Bestimmung des Morphingehaltes vorgeschrieben worden.

Alle Extrakte sollen frei von Kupfer sein.

Die Prüfung auf Kupfer geschieht in der von dem Arzneibuche angegebenen Weise. Ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extraktlösung (1 : 4) gestellt ist, darf, nach dem Erkalten der Lösung herausgenommen und mit warmem Wasser abgewaschen, nicht röthlich erscheinen. Die röthliche Färbung rührt selbstverständlich von einem Kupferüberzuge des Eisens her. Die Prüfungsmethode ist für praktische Zwecke scharf genug, aber nicht genügend, um sehr geringe Mengen Kupfer aufzufinden, wie dieselben angeblich in vielen Pflanzen natürlich vorkommen sollen.

Es ist in den letzten Jahren versucht worden, Identitätsreaktionen für eine Anzahl von Extrakten, namentlich mit Rücksicht auf die narkotischen Extrakte festzustellen. Wir sehen davon ab, die gemachten Angaben hier oder bei den einzelnen Extrakten wiederzugeben. Bestimmend hierfür sind zwei Gründe: Erstens sind die gemachten Angaben bereits angezweifelt worden, sodann ist die sichere Bestimmung eines unbekannten Extraktes eine sehr schwierige Sache, an welche sich nur der heranwagen sollte, der sich selbst das nöthige Zutrauen schenkt. Im Allgemeinen rathen wir dringend ein Extrakt, von welchem man nicht genau weiss, was es ist, einfach wegzuwerfen. Man erspart sich dadurch in der Regel viel Aergerniss.

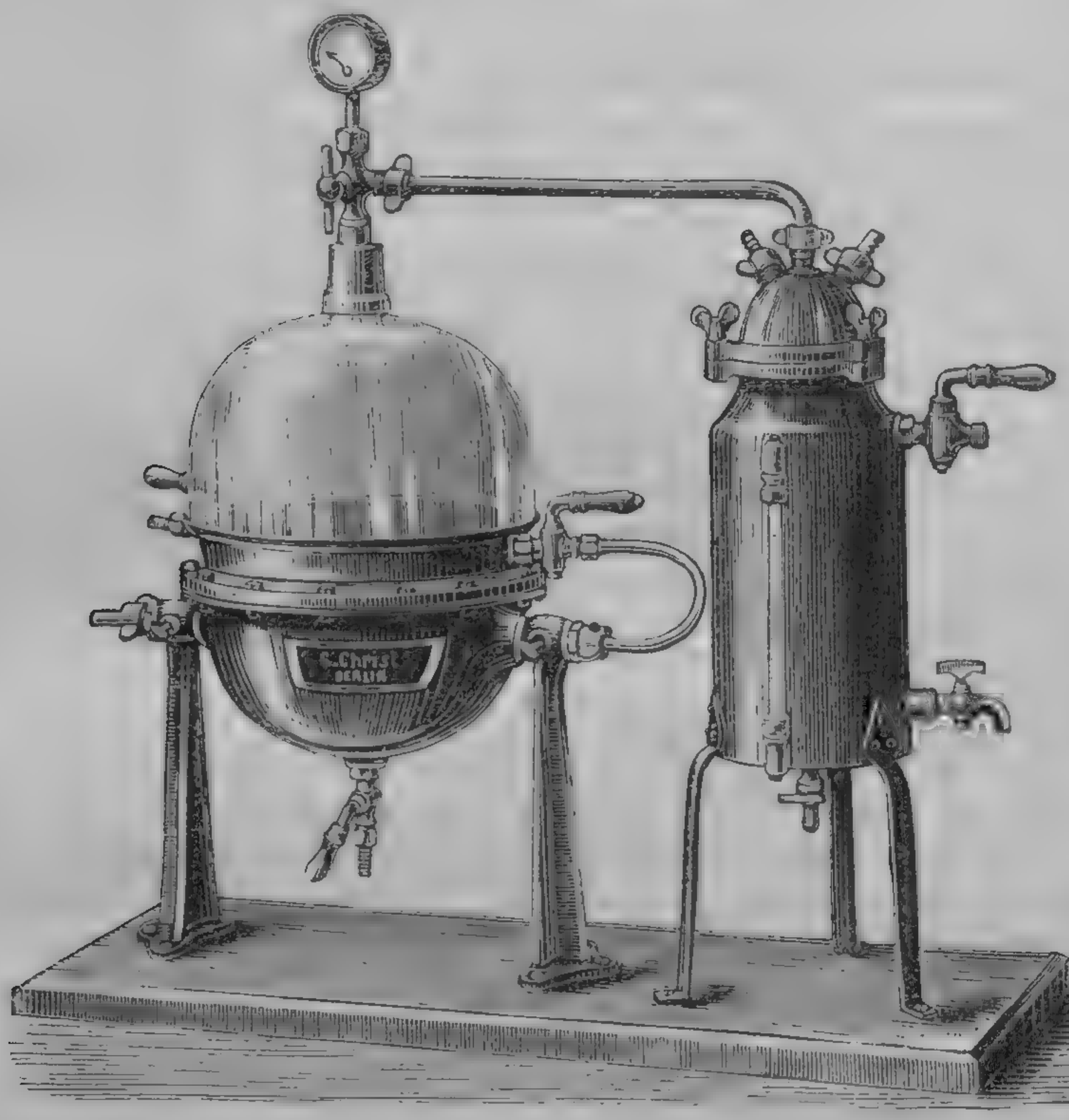


Fig. 138. Kleiner Versuchs- oder Laboratoriums-Vacuum-Apparat von G. Christ-Berlin.

Beschreibung der Apparate zur Extraktbereitung.

Die zur Herstellung von Extrakten nothwendigen Apparate werden in diesem Kapitel zusammenhängend behandelt werden. Die zu machenden Angaben beziehen sich auf Apparate, welche von der Firma G. Christ-Berlin construirt wurden.

Die Extraktionsapparate werden sich nur für grössere Betriebe eignen, doch mögen dieselben auch hier Platz finden.

I. Vacuum- und Extraktionsapparate.

Wenngleich das Grundprinzip dieser 2 Arten von Apparaten sich mit wenigen Worten dahin erklären lässt, dass mit den Vacuum-Apparaten bei einer möglichst niedrigen Temperatur weit unter dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit gekocht, verdampft oder getrocknet werden soll, und dass mittels der Extraktions-Apparate eine möglichst vollkommene Extraktion entsprechend den Eigenschaften des zu extrahirenden Materials erzielt werden soll, so erfordern doch gerade diese 2 Arten von Apparaten, da dieselben jedesmal den Eigenschaften des zu verarbeitenden Materials angepasst

werden sollten, eine derartige verschiedenartige maschinelle Construction, dass es nicht möglich ist, in dem engen Rahmen dieses Werkes obige beiden Arten von Apparaten erschöpfend zu behandeln. Es können daher im Nachstehenden nur die einfachsten Arten von Vacuum- und Extraktions-Apparaten behandelt werden.

1. Vacuum-Apparate.

1. Kleiner Versuchs- oder Laboratoriums-Vacuum-Apparat.

Figur 138 zeigt einen derartigen kleinen Apparat in der gebräuchlichsten Grösse von etwa 10 Liter Kugelinhalt, also etwa 5 Liter Füllmenge.

Links befindet sich der eigentliche Vacuum-Apparat und rechts der Condensator, beide durch das Uebergangsrohr verbunden. Beide Theile sind auf einem Brett fest aufgeschraubt. Der Vacuum-Apparat ist entweder ganz aus Metall hergestellt oder die obere Kugelhälfte ist ganz aus Glas und abnehmbar. Es hat dies den grossen Vortheil, bequem in das Innere des Apparates gelangen zu können resp. bequem andere Gefässe einsetzen zu können. Ferner ist die untere Halbkugel um die Axe umlegbar auch während der Dampf in den Doppelboden tritt. Es wird hierdurch ermöglicht, auch die concentrirtesten Extrakte (im warmen Zustande) auslaufen zu lassen.

Der Condensator ist meist mit einer inneren Kühlvorrichtung versehen, um die übergehenden Dämpfe niederzuschlagen und solche besonders bei Alkohol und Aether wieder gewinnen zu können. Der Condensator dient aber ferner auch als Ausgleichungs- und Sicherheitsgefäss dem äusseren Luftdruck gegenüber und ist schon aus diesem Grunde niemals wegzulassen. Ein häufig vorkommender Umstand möge hier erwähnt werden. Diese kleinen Vacuum-Apparate werden gewöhnlich mittels Wasserstrahlpumpen evacuirt. Es kommt nun vor, dass von einer Wasserleitung, an welcher die Wasserstrahlpumpe angebracht ist, an anderweitigen Stellen unerwartet derartig viel Wasser entnommen wird, dass der äussere Luftdruck den der Wasserleitung übersteigt; dann kann Wasser durch die Wasserstrahlpumpe in den Apparat gedrückt werden und tritt nun hier der Condensator als Zwischengefäss oder Sicherheitsgefäss in Geltung, indem er das Wasser aufnimmt.

Die Heizung des Apparates geschieht, da der Unterboden mit Doppelmantel versehen ist, entweder mit Dampf oder wenn letzterer nicht vorhanden ist, oder wenn bei möglichst niedriger Temperatur verdampft werden soll, mittels Warmwasserheizung.

Der Preis des Apparates Fig. 138 stellt sich auf M. 210. Die Metalltheile sind aus Kupfer und innen verzinnt.

Da die Verzinnung besonders in der unteren Kugelhälfte leicht sich ablöst, werden diese Apparate auch statt im Untertheil nur verzinnt mit Zinn stark plattirt mit einem geringen Preisaufschlage geliefert. Sodann ist hier auf die neu construirten Vacuum-Apparate mit geradem Boden statt wie bisher üblich mit halbkugelförmigem Boden ganz besonders aufmerksam zu machen, da diese Apparate schnelles Verdampfen und besonders Eindampfen bis zur Trockene möglich machen. Ein derartiger Apparat bei einem Durchmesser von 420 mm ganz aus Kupfer ausgeführt kostet M. 250. Zum Evacuiren auch dieser Apparate dienen gewöhnlich die sogenannten Wasserstrahlpumpen. Dieselben erfordern jedoch, um einigermassen ihren Zweck für obige Apparate zu erfüllen, einen möglichst hohen Wasserdruck und dementsprechend viel Wasser, etwa 5—600 Ltr. pro Stunde. Eine schnellere und intensivere Evacuirung erreicht man mit den Kolben-Luftpumpen. Bei Anschaffung letzterer ist jedoch ausdrücklich zu warnen, zu leichte und zu kleine Pumpen zu wählen, da das, was an Anschaffungskosten gespart wird, nachher an Arbeit, beim Bedienen, also Drehen der Pumpe vielfach zugesetzt wird.

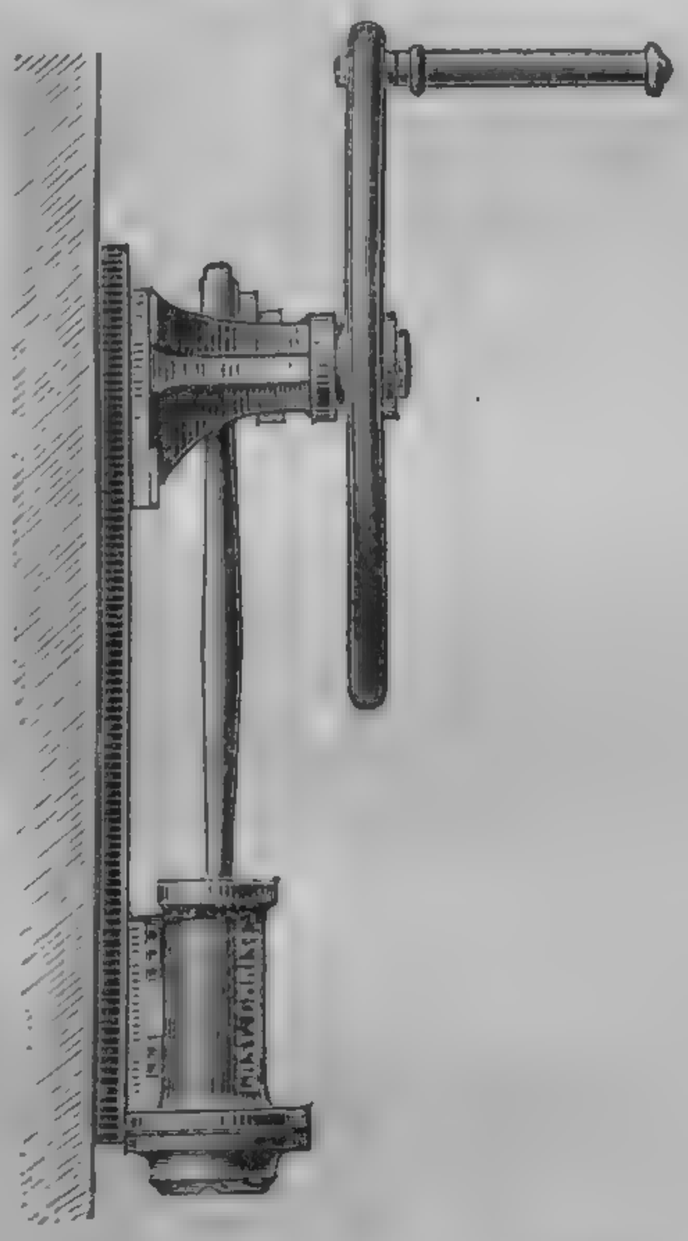


Fig. 139. Kolben-Luftpumpe für Vacuum-Apparate von G. Christ, Berlin.

Eine wirklich solide, bequem zu handhabende Luftpumpe, welche an der Wand befestigt wird, veranschaulicht Fig. 139.

Diese Pumpe ist zum Handbetriebe gedacht, kann aber auch für Maschinenbetrieb eingerichtet werden.

2. Grössere Vacuum-Apparate für pharmazeutische Laboratorien.

Diese Apparate dienen bereits zur Darstellung relativ grösserer Mengen von pharmazeutischen Präparaten und sind derartig construirt, dass in ihnen sowohl wässerige als auch alkoholische Flüssigkeiten mit Wiedergewinnung des Alkohols verdampft werden können. Diese Apparate werden sowohl für Dampf- als auch bei sehr empfindlichen Präparaten für Warmwasserheizung eingerichtet.

Fig. 140 zeigt einen derartigen Vacuum-Apparat für Dampfheizung mit Doppelboden. Das auf der Abbildung sichtbare zweite Dampfventil dient dazu, Dampf in das Innere des Apparates zum Ausdampfen desselben beim Reinigen zu leiten. Der Apparat ist mit Schaufenster, „Mannloch“, Einsaugehahn mit Rohr, Vacuummeter und Thermometer, sowie einer Vorrichtung zum Probeentnehmen während des Arbeitens versehen.

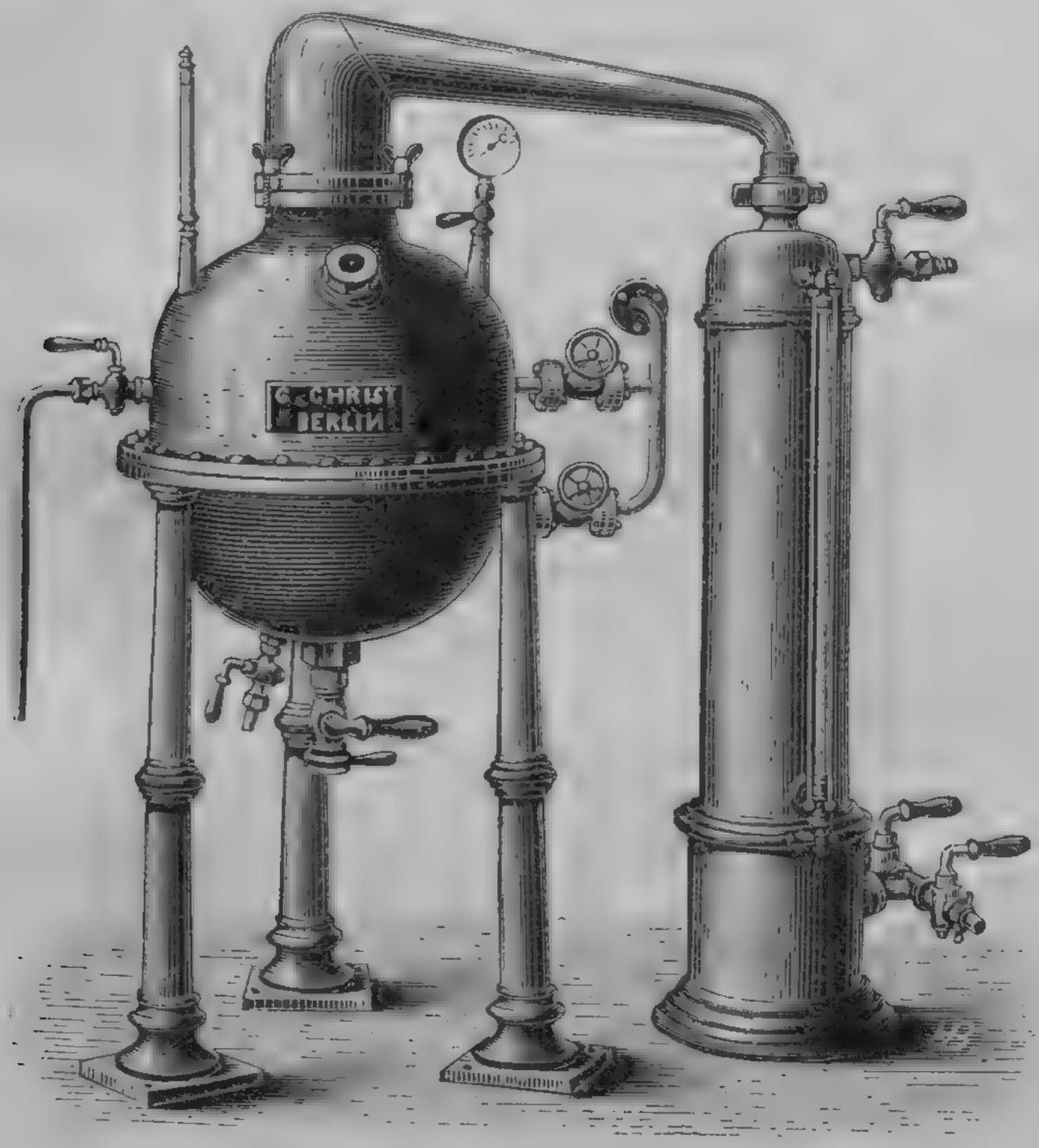


Fig. 140. Grösserer Vacuum-Apparat von G. Christ-Berlin.

Die Apparate aus Kupfer innen verzinnt kosten:
Bei einem Inhalt von

40	Liter	Mk.	540
60	-	-	650
80	-	-	750.

Bei Zinnplattirung erhöhen sich die Preise entsprechend.

II. Extraktions-Apparate.

Auch für diese Apparate eine einheitliche Construktion anzugeben ist nicht gut möglich, da dieselbe abhängig ist sowohl von der Beschaffenheit des zu extrahirenden Materials als auch von dem zu verwendenden Extraktionsmittel und schliesslich noch von der Temperatur, bei welcher extrahirt werden soll. Ferner wird die Extraktion auch im luftverdünnten Raume vorgenommen, so dass also eine Vereinigung von Extraktion und Evacuirung eintritt. Ein für viele Zwecke sehr brauchbarer Extraktions-Apparat ist der nachstehende, continuirlich arbeitende Apparat. Fig. 141.

Der Apparat besteht der Hauptsache nach aus der unteren Destillirblase, dem oben befindlichen Kühler und zwischen beiden dem eigentlichen Extraktionscylinder. Der Apparat gestattet nun eine dreifache Verwendung und zwar:

1. Extraktion mit direkt heissen Dämpfen;

2. Extraktion mit abgekühlten Dämpfen, also mit Flüssigkeiten und

3. Wiedergewinnung des zur Extraktion verwendeten Lösungsmittels, also z. B. Alkohol oder Aether, sowohl aus dem Extrakt in der Blase als auch aus dem zu extrahirenden Material im Extraktionscylinder. Die ersten 2 Manipulationen werden durch Umstellen eines Dreiwegehahns erreicht, wodurch entweder der Dampf aus der Blase direkt in den Extraktionscylinder tritt, diesen durchströmt, um als Flüssigkeit in die Blase zurückzugelangen und diesen Weg beliebig oft zurückzulegen, also bis zur vollständigen Extraktion; oder die Dämpfe gehen vorher durch die Kühlschlange, gelangen als abgekühlte Flüssigkeit in den Extraktionscylinder, von hier als Extraktlösung in die Blase und so weiter continuirlich im Kreislauf. Eine Probevorrichtung lässt jeder Zeit den Stand der Extraktion beobachten. Nach vollendeter Extraktion wird das Lösungsmittel, also Alkohol oder Aether aus Blase und Extraktionscylinder durch den Kühler abgetrieben und auf diese Weise wiedergewonnen. Der Verlust an Lösungsmittel bei diesem continuirlichen Arbeiten ist ein äusserst geringer. Zu erwähnen ist noch, dass der Extraktionscylinder zum bequemen Füllen und Entleeren um seine Axe umlegbar ist.

Das Princip dieser Extraktionsmethode kann auf jede andere Apparat-Construktion je nach der Natur des zu extrahirenden Materials übertragen werden. Die Extraktion kann, wie bereits angegeben, auch im luftverdünnten Raume vorgenommen werden.

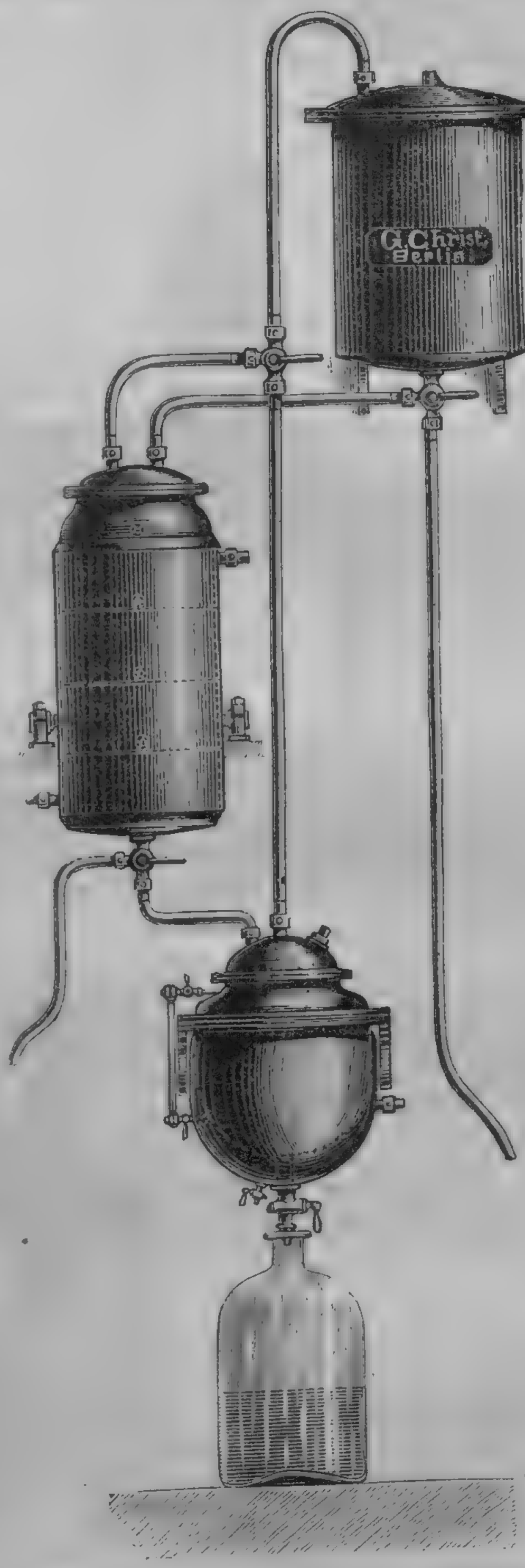


Fig. 141. Extraktions-Apparat von G. Christ-Berlin.

Der Extraktrührer mit Heissluftmotor von Gustav Christ, Berlin.

Von welcher Wichtigkeit das beständige Rühren beim Verdampfen von Extraktlösungen ist, ist bereits oben S. 592 hervorgehoben worden. Zum Rühren kleinerer Flüssigkeitsmengen behufs schnelleren Verdampfens bediente man sich bisher in den Laboratorien entweder der Uhrwerke oder der Wasserturbinen. Erstere Apparate sind kostspielig; letztere bedingen eine kräftige Wasserleitung und werden durch den grossen Wasserverbrauch noch kostspieliger.

Die Vortheile des neuen kleinen Rührapparates mit Heissluftmotor nach Gustav Christ bestehen darin, dass derselbe zum Betrieb sehr geringe Kosten ver-

ursacht, pro Tag etwa $^1/_{10}$ Liter Spiritus. Ferner lässt sich dieser bewegliche Apparat überall aufstellen.

Das Rührwerk ist mit Glasschaufeln versehen, welche sich verstellen lassen, und kann ausserdem der Arm, welcher das Rührwerk trägt, nach der Seite hin umgelegt werden, um die darunter befindlichen Schalen bequem wegnehmen zu können. Dies sind alles Vortheile, welche sehr für diesen Apparat sprechen.

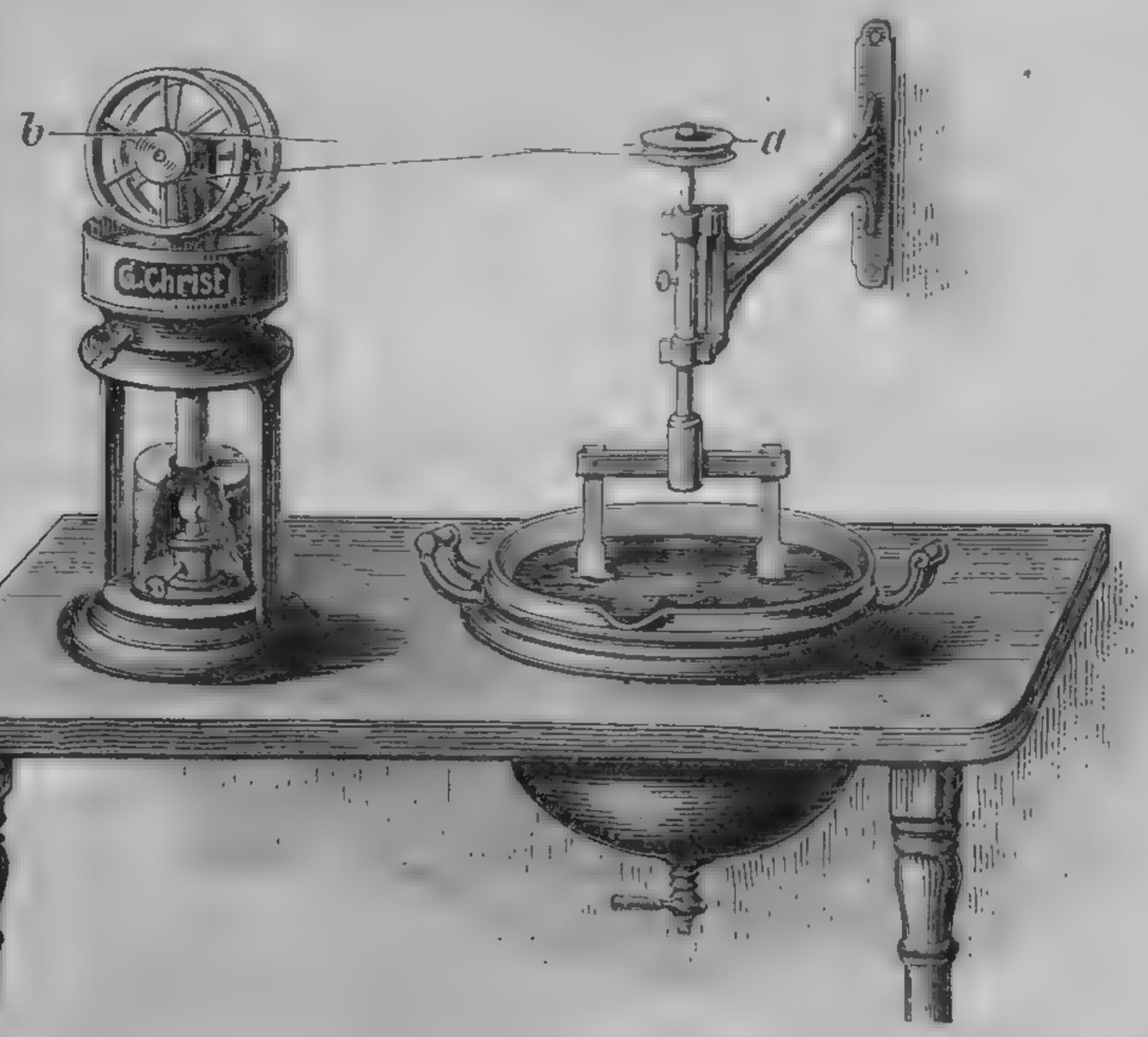


Fig. 142. Extraktrührer mit Heissluftmotor von G. Christ-Berlin.

III. Ueber Pressen.

Die früher allgemein gebräuchlichen Spindelpressen sind seit ungefähr 4 Jahren durch die Patent-Differential-Hebelpressen fast vollständig verdrängt worden. Letztere Pressen gestatten, bei Anwendung einer nur geringen Kraftäusserung einen

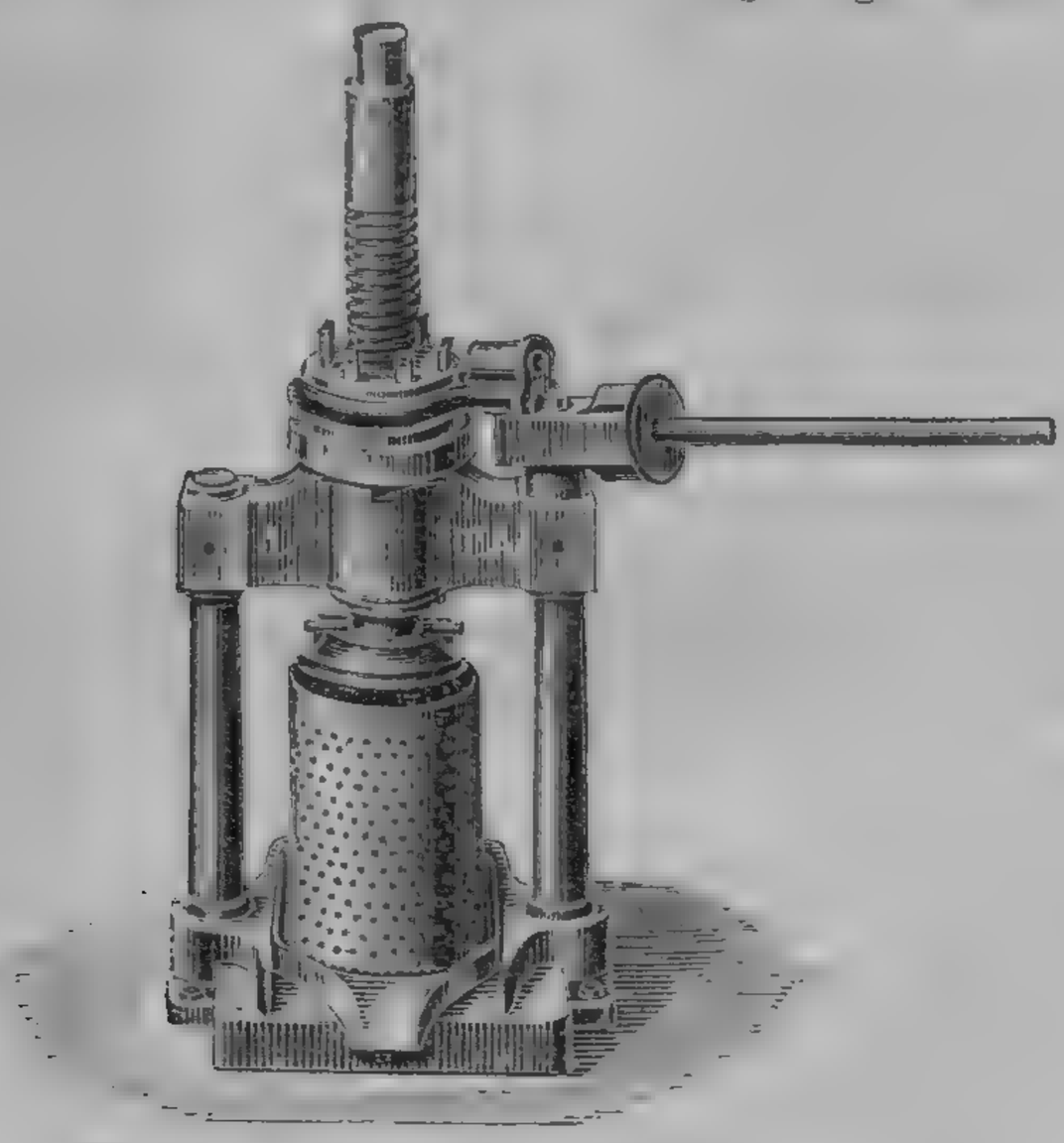


Fig. 143. Differential-Hebelpresse.

enorm hohen Druck auszuüben. Fig. 143 zeigt eine Tinkturenpresse von mittlerer Grösse und werden diese Pressen mit Presscylindern von $1^1/_2$, 3, 6 und 12 Litern Inhalt geliefert. Zum Auspressen von Extraktmaterial eignen sich diese Pressen vorzüglich. (Siehe oben S. 592.)

Extracta fluida.

Fluidextrakte; Extraits liquides ou fluides; Fluid Extracts.

Fluidextrakte werden in einer solchen Weise dargestellt, dass das Gewicht des Extraktes demjenigen der dazu verwendeten lufttrockenen, gepulverten Droge genau entspricht. Die Darstellung selbst ist eine verschiedene, je nachdem das vorgeschriebene Lösungsmittel Glycerin enthält oder nicht.

I. Enthält das Lösungsmittel kein Glycerin, so werden 100 Theile der gepulverten Droge mit der hinreichenden Menge des Lösungsmittels übergossen und mit diesem innig vermischt, bis die Droge Flüssigkeit nicht mehr aufnimmt; darauf wird die Mischung in einem gut verschlossenen Gefässe 2 bis 3 Stunden bei Seite gestellt. Das Gemisch wird demnächst in einem geeigneten Perkolator so fest eingedrückt, dass grössere Lufträume sich nicht bilden können, dann mit einer weiteren Menge des Lösungsmittels so lange übergossen, bis der Auszug aus der unteren Oeffnung abzutropfen beginnt, während die Droge noch von dem Lösungsmittel bedeckt bleibt. Nunmehr wird die untere Oeffnung des Percolators geschlossen, derselbe oben zugedeckt und das Ganze 24 Stunden bei 15 bis 20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit lässt man in der Weise abtropfen, dass in einer Minute 15 bis 20 Tropfen abfliessen.

Den zuerst erhaltenen, einer Menge von 85 Theilen der trockenen Droge entsprechenden Auszug stellt man bei Seite und giesst in den Perkolator so lange von dem Lösungsmittel nach, bis die Droge vollständig erschöpft ist. Der dabei gewonnene zweite Auszug wird durch Abdampfen oder, um den Weingeist wieder zu gewinnen, durch Destillation und nachheriges Abdampfen in ein dünnes Extrakt verwandelt, jedoch ist die Wärme, bei welcher das Abdampfen geschieht, so zu wählen, dass etwa flüchtige Bestandtheile der Drogen so wenig als möglich verloren gehen. Dem so erhaltenen dünnen Extrakte wird soviel des vorgeschriebenen Lösungsmittels zugesetzt, dass die Lösung, mit den zurückgestellten ersten 85 Theilen Auszug gemischt, 100 Theile Fluidextrakt giebt.

II. Enthält das Lösungsmittel Glycerin, so wird es in zwei Theilen angefertigt, von denen der erste Theil (1) aus Weingeist, Wasser und Glycerin besteht, während der zweite Theil (2) nur aus Weingeist und Wasser zusammengesetzt ist. In welchem Verhältnisse die Bestandtheile des Lösungsmittels 1 und 2 zu mischen sind, wird bei jedem einzelnen Fluidextrakte genau angegeben. Die Herstellung des Fluidextraktes geschieht dann in folgender Weise: 100 Theile der gepulverten Droge

werden mit der hinreichenden Menge des Lösungsmittels 1 übergossen und mit diesem innig vermischt, bis die Droge Flüssigkeit nicht mehr aufnimmt, oder die ganze vorgeschriebene Menge des Lösungsmittels 1 verbraucht ist; darauf wird die Mischung in einem gut verschlossenen Gefässe 2 bis 3 Stunden bei Seite gestellt. Das Gemisch wird demnächst in einem geeigneten Perkolator so fest eingedrückt, dass grössere Lufträume sich nicht bilden können und mit der etwa zurückgebliebenen Menge des Lösungsmittels 1 übergossen. Sobald dieses von der Droge aufgesogen ist, übergiesst man dieselbe nach und nach mit so viel des Lösungsmittels 2, dass sie von letzterem bedeckt bleibt, und der Auszug aus der unteren Oeffnung des Perkolators abzutropfen beginnt. Alsdann wird die untere Oeffnung des Perkolators geschlossen, derselbe oben zugedeckt, und das Ganze 24 Stunden bei 15 bis 20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit lässt man in der Weise abtropfen, dass in einer Minute 15 bis 20 Tropfen abfliessen.

Den zuerst erhaltenen, einer Menge von 85 Theilen der trockenen Droge entsprechenden Auszug stellt man bei Seite und giesst in den Perkolator so lange von dem Lösungsmittel 2 nach, bis die Droge vollständig erschöpft ist. Der dabei gewonnene zweite Auszug wird durch Abdampfen oder, um den Weingeist wieder zu gewinnen, durch Destillation und nachheriges Abdampfen in ein dünnes Extrakt verwandelt, jedoch ist die Wärme, bei welcher das Abdampfen geschieht, so zu wählen, dass etwa flüchtige Bestandtheile der Drogen so wenig als möglich verloren gehen. Dem so erhaltenen dünnen Extrakte wird soviel des Lösungsmittels 2 zugesetzt, dass die Lösung, mit den zurückgestellten ersten 85 Theilen Auszug gemischt, 100 Theile Fluidextrakt giebt. Das fertige, nach I. oder II. dargestellte Fluidextrakt wird einige Tage der Ruhe überlassen und dann, wenn nöthig, filtrirt.

Fluidextrakte sind Auszüge von Rohstoffen, welche, mittels der Verdrängungsmethode dargestellt, die wirksamen Bestandtheile der Rohstoffe in haltbarer Form enthalten und bezüglich ihrer Dosirung in einem einfachen Verhältniss zu dem Rohstoffe stehen.

Geschichtliches. Die Verdrängungsmethode wurde 1833 von Boullay Vater († 1858) und Boullay Sohn († 1835) in die Pharmacie zum Ausziehen von Vegetabilien eingeführt. 1836 empfahl A. Guillermond zu dem gleichen Zwecke die Anwendung der sog. Real'schen Presse. 1838 führten Dehamel und Procter das Verfahren in Amerika ein; sie berücksichtigten es 1840 bei der Bearbeitung der amerikanischen Pharmakopoë. Seitdem ist dieses Extraktionsverfahren besonders in Amerika gepflegt worden und hat in der Form der in Deutschland schon längst beliebten Fluidextrakte seinen Weg schliesslich in das Arzneibuch gefunden.

Vortheile der Fluidextrakte gegenüber den älteren Extrakten. Dieselben bestehen darin, dass man in den Fluidextrakten Auszüge erhält, welche bei gewöhnlicher Temperatur und unter relativem Luftabschluss dargestellt wurden, von welchen man also annimmt, dass sie die wirksamen bez. wesentlichen Bestandtheile der Droge in möglichst unveränderter Form enthalten. Diese Absicht wird dadurch erreicht, dass zunächst ein concentrirter Auszug der Droge

dargestellt wird, welcher einer weiteren Verarbeitung überhaupt nicht mehr unterliegt, und nur die folgenden, sehr viel weniger gelöste Stoffe enthaltenden Auszüge eine Concentration durch Abdampfen erfahren.

Ein weiterer Vortheil ist darin zu finden, dass die Dosirung der Fluidextrakte gleich derjenigen der zu ihrer Darstellung benutzten Drogen ist, da nach dem Arzneibuche 100 Th. Droge = 100 Th. Fluidextrakt liefern sollen, ein Punkt, welcher namentlich eine Unterstützung für den Arzt bedeutet.

Im Uebrigen wird geltend gemacht, dass die Fluidextrakte fast unbegrenzt haltbar sind und, wie schon bemerkt, die Drogen so zu sagen in flüssiger Form repräsentiren, dass die wirksamen Bestandtheile der Drogen in den Fluidextrakten in der nämlichen Form wie in den Drogen selbst vorhanden sind, weil bei der Darstellung dieser Arzneiform Erwärmen bez. Abdampfen für den weitaus grössten Theil der wirksamen Stoffe völlig wegfällt, wodurch die Zersetzung der letzteren auf ein Minimum reducirt ist.

Princip der Perkolation und einige Bezeichnungen. Das Princip der Perkolation besteht darin, dass die auszuziehende (zu perkolirende) Droge im Zustande der vorgeschriebenen Zerkleinerung zunächst mit dem Lösungsmittel (dem Menstruum) durchfeuchtet einige Zeit (2—3 Stunden) stehen gelassen, alsdann in ein geeignetes Gefäss (den Perkolator) gebracht wird. In diesem wird sie mit dem Lösungsmittel (dem Menstruum) soweit übergossen, dass sie von dem letzteren bedeckt bleibt, nachdem das Lösungsmittel die Droge völlig durchdrungen hat. Unter diesen Bedingungen lässt man das Menstruum 24 Stunden lang auf die gepulverte Droge einwirken. Nach dieser Zeit sorgt man dafür, dass die inzwischen entstandene Lösung langsam abtropfen kann (15—20 Tropfen in der Minute), zugleich trifft man Vorkehrungen, dass in demselben Maasse, als die gesättigte Lösung unten abtropft, oben neue Mengen des Lösungsmittels zufliessen können. Die unten abtropfende, die löslichen Antheile der Droge enthaltende Flüssigkeit nennt man das „Perkolat“ oder die „Perkolatur“.

Wenn für 100 Th. Droge 85 Th. Perkolat abgetropft sind, so wird diese Menge als Perkolat No. I bei Seite gestellt, mit dem Perkoliren aber weiter fortgefahren, bis das Perkolat völlig ungefärbt abfliesst. Die nunmehr erhaltenen Auszüge (das Perkolat II) werden zur dünnen Extraktconsistenz eingedampft und der Rückstand in soviel von dem ursprünglichen Menstruum gelöst, dass 15 Th. erhalten werden. Beide Flüssigkeiten (die zuerst erhaltenen 85 Th. von Perkolat I und die später gewonnenen 15 Th. von Perkolat II) werden vereinigt und geben zusammen 100 Th. Fluidextrakt.

Diese Angaben treffen ganz streng nur für das Verfahren I des Arzneibuches zu.

Verfahren II des Arzneibuches, welches anzuwenden ist, wenn das Lösungsmittel Glycerin enthält, weicht etwas davon ab. Nach dem Verfahren II nämlich wird mit zwei Lösungsmitteln gearbeitet: Zunächst sammelt man durch Aufgiessen des glycerinhaltigen Lösungsmittels wie vorher 85 Th. Perkolat I und stellt dieses bei Seite. Hierauf führt man die Perkolation mit einem Glycerin nicht enthaltenden 2. Lösungsmittel zu Ende. Perkolat II wird alsdann wie vorher angegeben concentrirt, mit dem Lösungsmittel 2 auf 15 Th. gebracht und beide Auszüge vermischt.

Die Gefässe, in welchen die Perkolate aufgefangen werden, heissen Recipienten. Dieselben sind zu tariren, ihr Gewicht ist ein für alle Male auf dem Gefässe selbst zu notiren.

Das Menstruum richtet sich in allen Fällen nach der Art der zu extrahirenden Droge. In den meisten Fällen ist es verdünnter Weingeist (Verfahren I) von verschiedener Stärke, oder eine Mischung von Weingeist, Wasser und Glycerin (Verfahren II), ausserdem aber kann das Menstruum auch noch andere Zusätze, wie Salzsäure (bei Extr. Secalis cornuti fluid.) oder Ammoniakflüssigkeit u. a. enthalten.

Grad der Zerkleinerung der Rohstoffe. Hierüber giebt das Arzneibuch im einzelnen Falle die nöthige Anweisung. Nach S. XI der Vorrede sind fertigzustellen:

1. Grob zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 4 mm Maschenweite (No. 1). Fig. 144.

2. Mittelfein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 3 mm Maschenweite (No. 2). Fig. 145.

3. Fein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 2 mm Maschenweite (No. 3). Fig. 146.

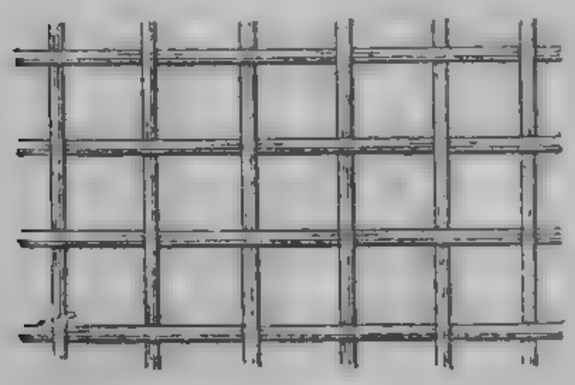


Fig. 144. Sieb No. 1
für grob zerschnittene Drogen

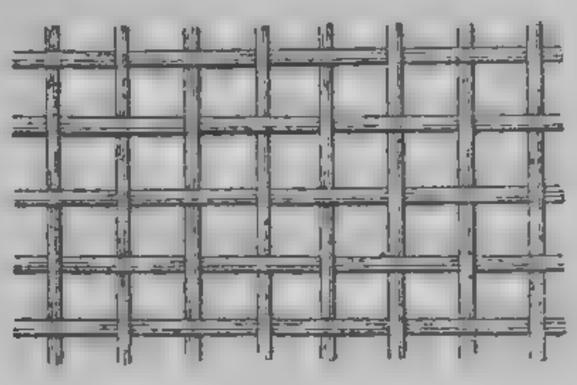


Fig. 145. Sieb No. 2
für mittelfein zerschnittene Drogen

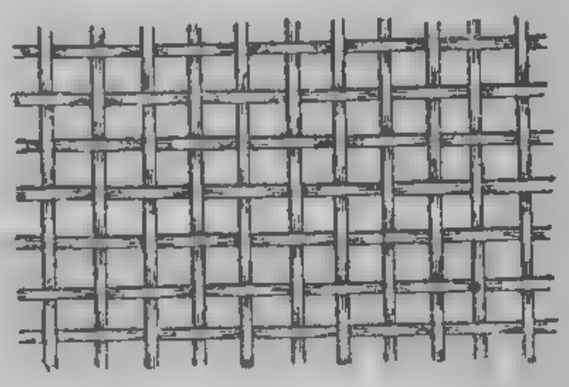


Fig. 146. Sieb No. 3
für fein zerschnittene Drogen.

4. Grobe Pulver mittels eines Siebes, welches 10 Maschen auf 1 cm Länge zeigt (No. 4). Fig. 147.

5. Mittelfeine Pulver mit einem solchen von 26 Maschen auf 1 cm (No. 5). Fig. 148.

6. Feine Pulver mit einem solchen von 43 Maschen auf 1 cm (No. 6). Fig. 149.

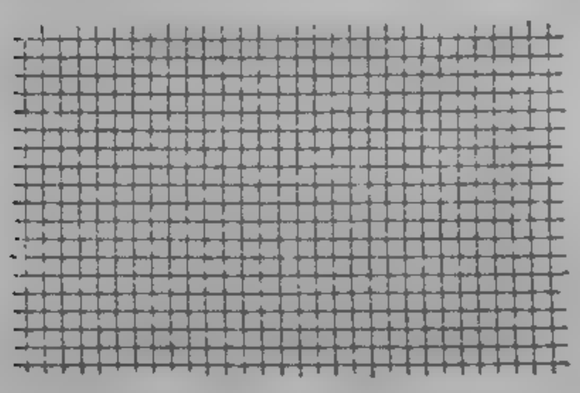


Fig. 147. Sieb No. 4
für grobe Pulver.

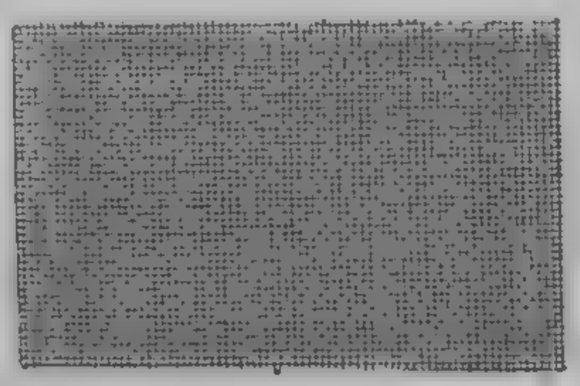


Fig. 148. Sieb No. 5
für mittelfeine Pulver.

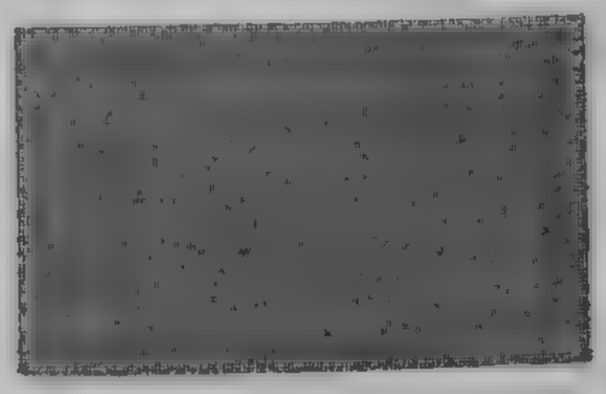


Fig. 149. Sieb No. 6
für feine Pulver.

Die vorstehenden graphischen Darstellungen der Siebfabrik von Rudolf Thoermer in Elberfeld geben die Maschengrösse der 6 Siebe des Arzneibuches in natürlicher Grösse wieder.

Die Perkolatoren. Mit diesem Namen bezeichnet man die zur Aufnahme der mittels des Verdrängungsverfahrens zu extrahirenden Drogen bestimmten Apparate.

Dem Material nach können dieselben gefertigt sein aus Glas, verzinntem Kupfer, bleifreiem Zinn, emaillirtem Eisen[1]) oder aus Thon.

Ihrer Form nach sind es cylindrische Gefässe, welche indessen manche Abweichungen von der Cylinderform zeigen, insofern als sie nach einem Ende zu in der Regel sich etwas verjüngen.

Principiell kann man zwei Arten von Einrichtungen unterscheiden:

a) Perkolatoren, bei welchen die Ableitung des Perkolates durch Abhebern geschieht. Dieselben sind durch Fig. 150 und 151 veranschaulicht. Hier ist der Perkolator ein nur an einer Seite offenes Gefäss, in welches ein Glasrohr bis fast zum Boden eingesetzt ist. Um das letztere wird die Droge eingepackt, die Flüssigkeit in dem Perkolator communicirt mit dem eingesetzten Rohre und kann durch den verstellbaren Heber abgelassen werden. Diese Anordnung kann als die weniger empfehlenswerthe bezeichnet werden.

---

[1]) Nicht mit einem geeigneten Ueberzuge versehenes Eisen ist aus leicht erklärlichen Gründen (Gerbstoffgehalt der Drogen, Rosten des Eisens) zu vermeiden.

b) Perkolatoren, bei denen die Ableitung des Perkolates durch freies Abtropfen geschieht. Diese Vorrichtungen sind gegenwärtig die fast allein in Betracht kommenden.

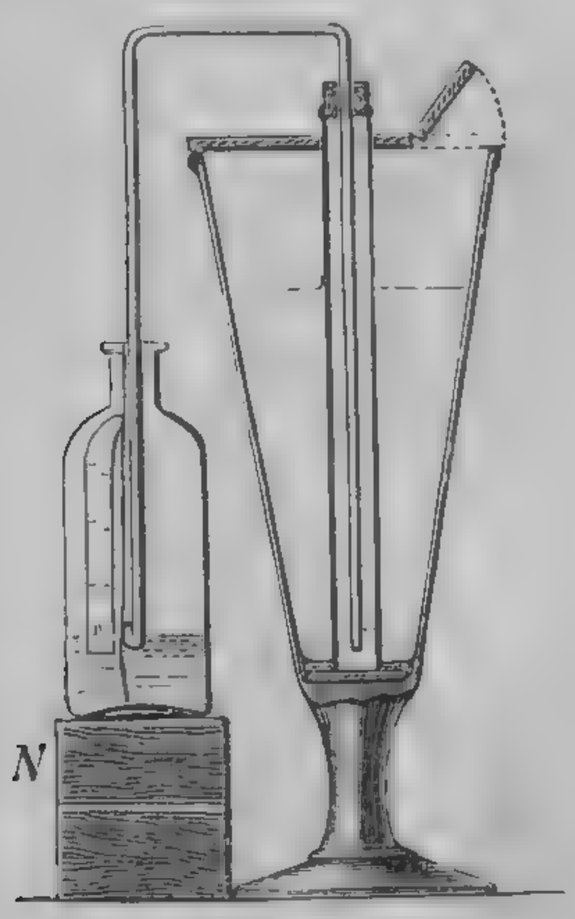


Fig. 150. Heberperkolator.

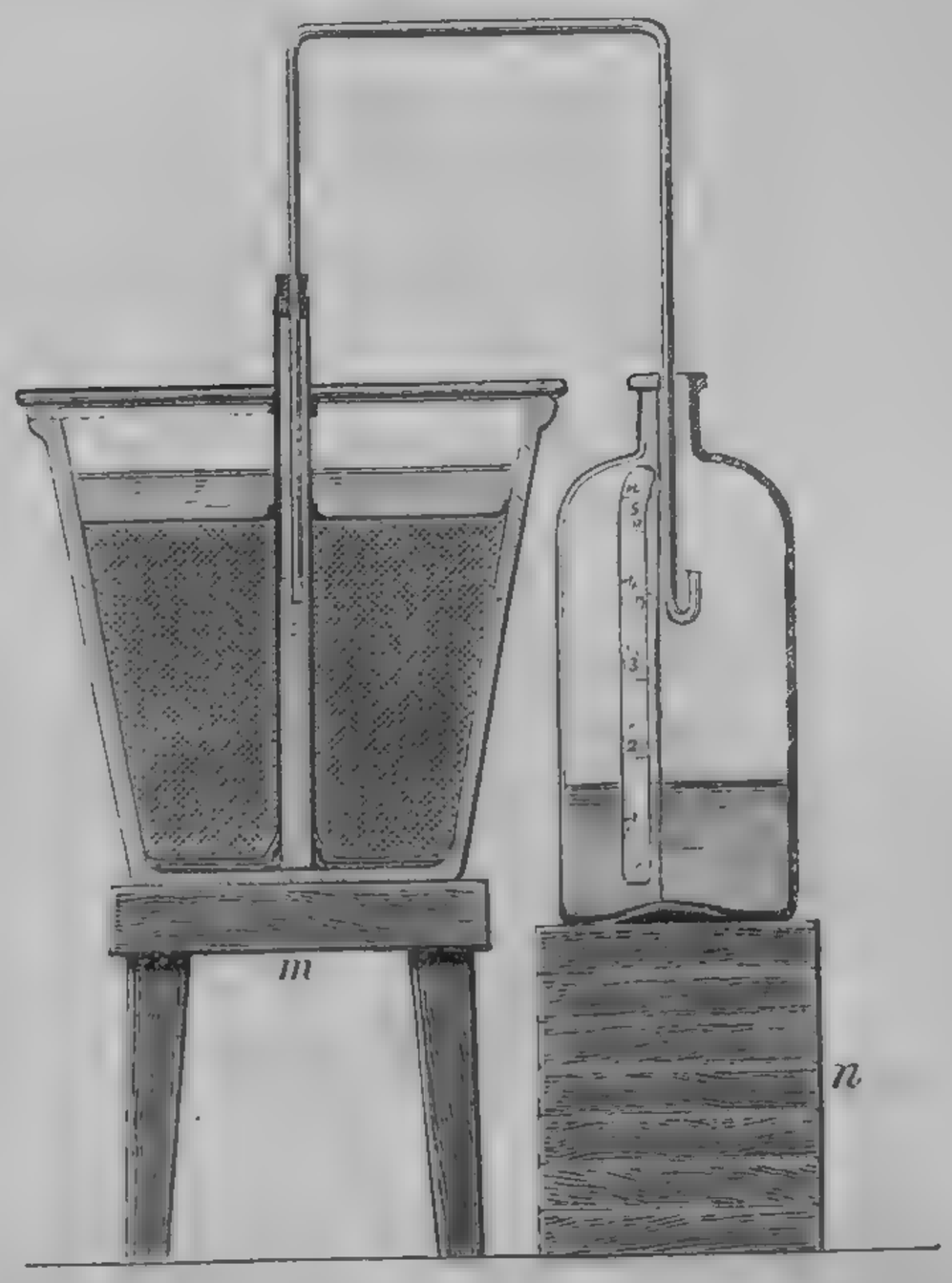


Fig. 151. Heberperkolator.

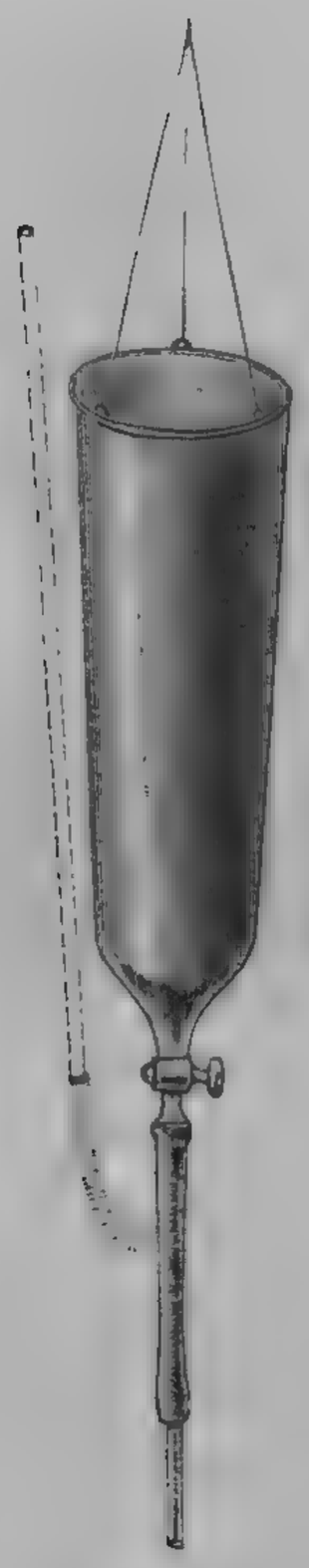


Fig. 153.
Einfacher Perkolator
mit Glashahn.

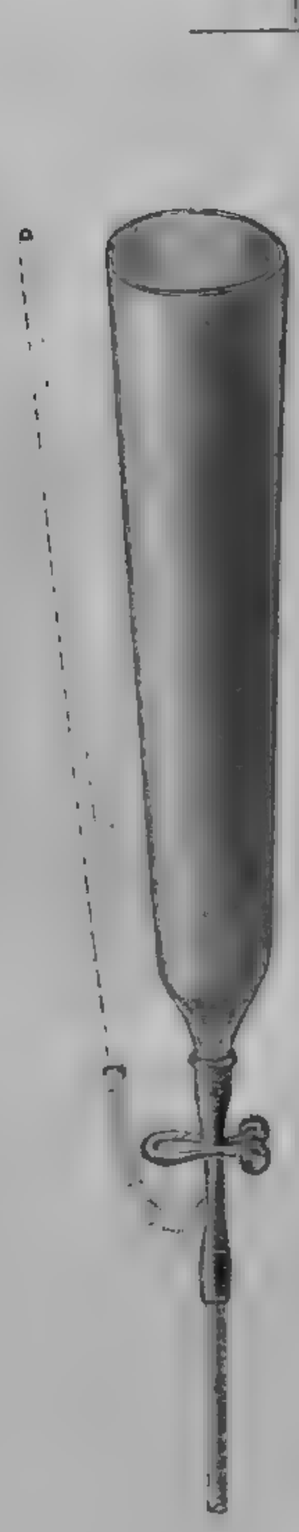


Fig. 152.
Einfacher Perkolator
mit Quetschhahn.

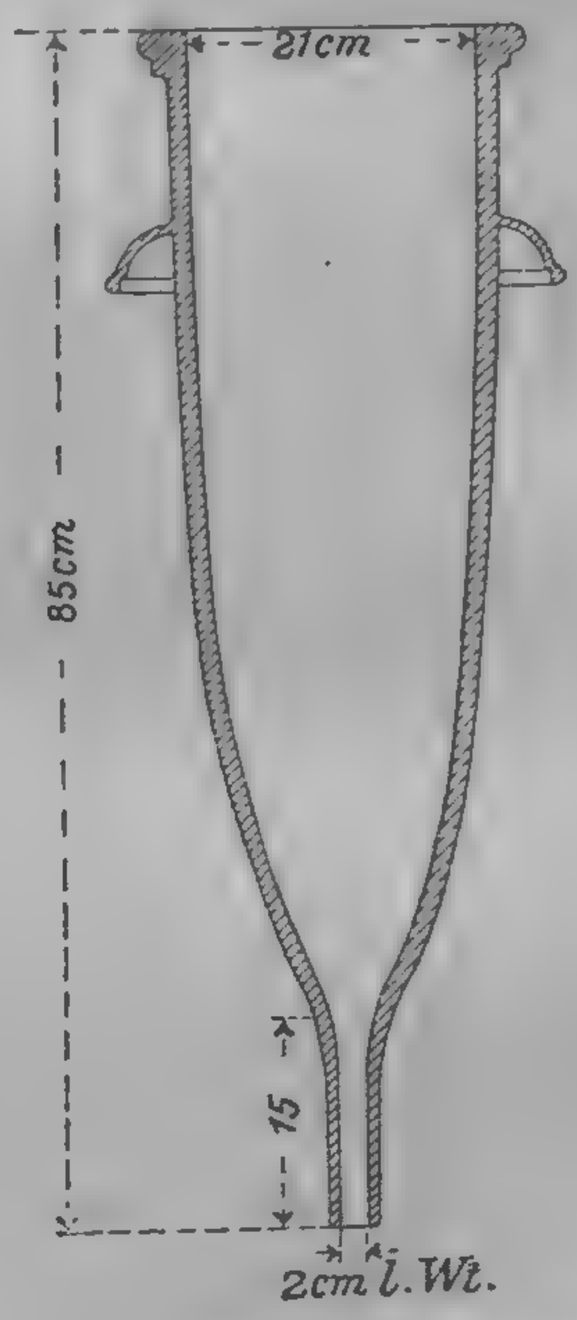


Fig. 156.
Perkolator von K. Zechlin
aus Steinzeug.

In ihrer einfachsten Form sind diese Perkolatoren schlanke, cylindrische, beiderseitig offene Gefässe, welche sich nach dem schlanken Ende hin soweit verjüngen, dass

über das letztere ein Gummischlauch bequem hinübergezogen werden kann. (Für Versuche im kleinsten Maassstabe lassen sich Arzneiflaschen mit abgesprengtem Boden verwenden.) An den Gummischlauch setzt man ein hinreichend langes Glasrohr an. Um das Abfliessen des Perkolates jeden Augenblick unterbrechen zu können, ist an dem Perkolator entweder ein Hahn angebracht oder man benutzt einen Quetschhahn (mit Stellschraube) zum Verschliessen des Schlauches. Ist die Droge in den Perkolator „eingepackt“, so wird das Menstruum bei geöffnetem Abfluss eingegossen, das Glasrohr aber in der durch die punktirten Linien angedeuteten Richtung nach oben fixirt. In dieser Lage kann die Luft wohl entweichen, aber nichts von dem Perkolat abfliessen. Man hört mit dem Aufgiessen des Menstruums auf, wenn die Flüssigkeit in dem Glasrohr etwas über dem Niveau der Droge im Perkolator steht. Alsdann wird der Hahn geschlossen; die etwa beim Senken des Rohres abfliessenden kleinen Mengen giebt man in den Perkolator zurück, welcher mit einem geeigneten Deckel bedeckt wird.

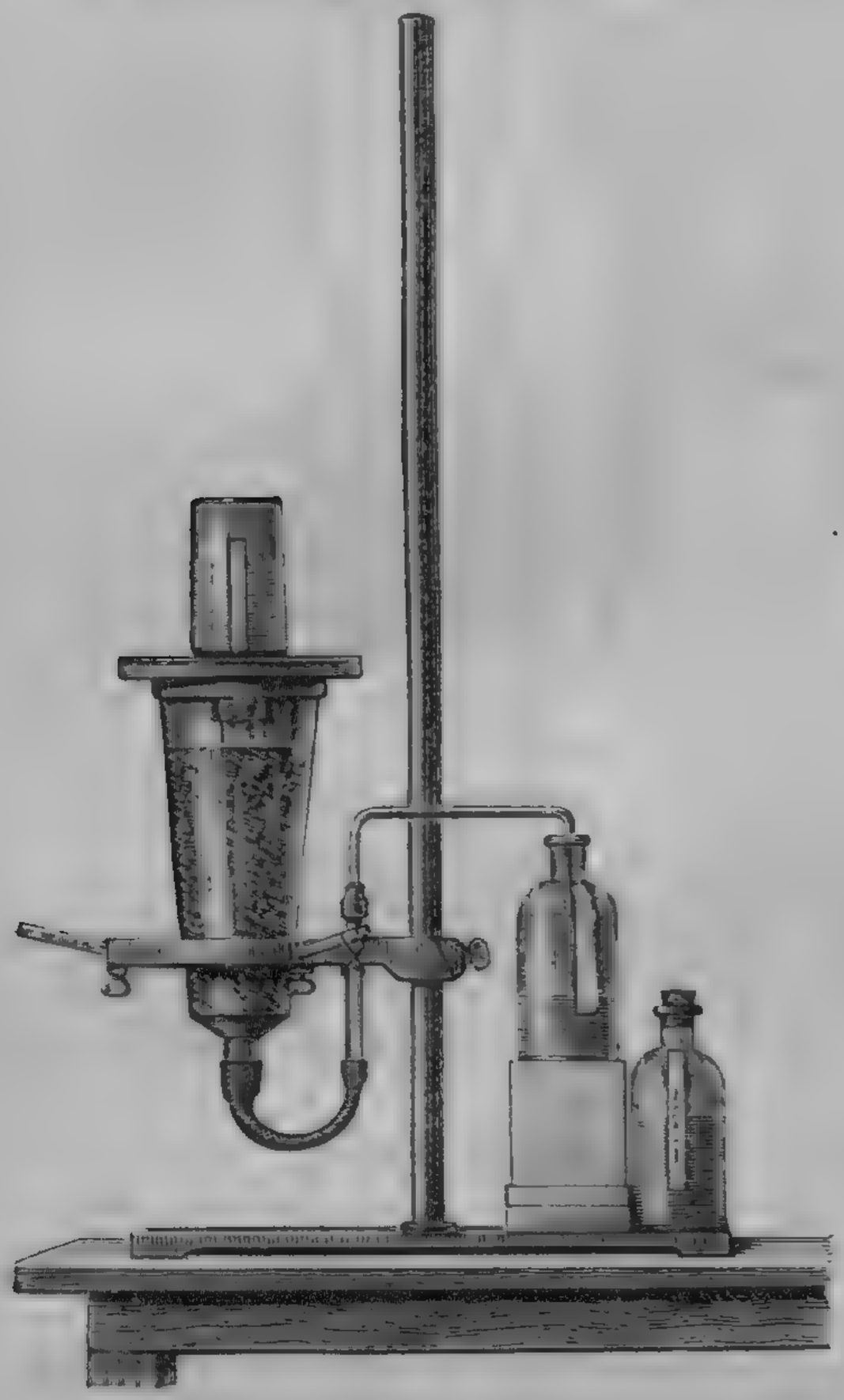


Fig. 154. Perkolator aus Glas im Betriebe.

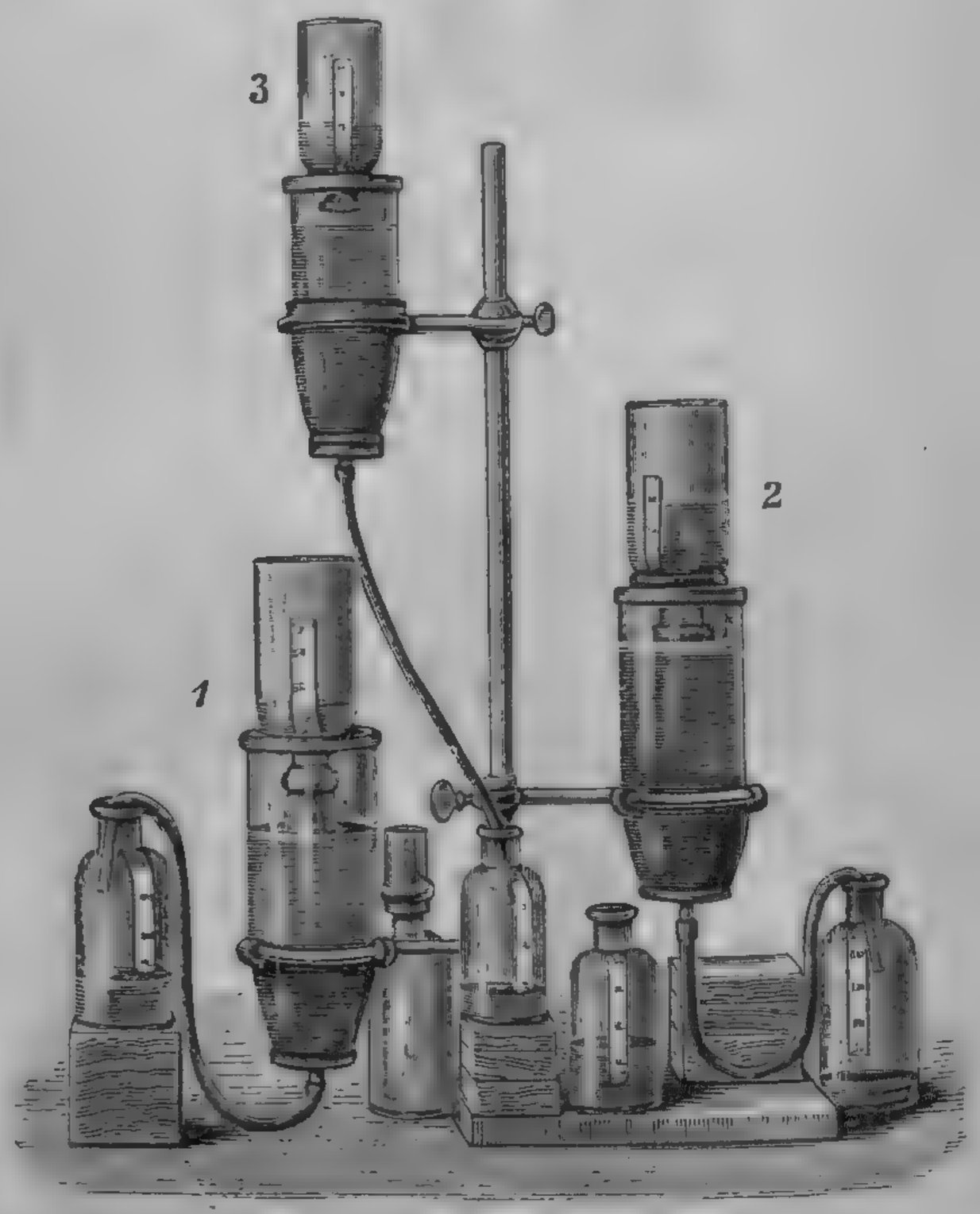


Fig. 155. Apparat zu 3 Perkolationen.

Da es einerseits wesentlich ist, dass im Verlaufe der Perkolation die Droge immer von dem Menstruum bedeckt bleibt (damit sich nicht grössere Lufträume in der Droge bilden), das Nachfüllen andererseits langweilig ist, so wird dieses Nachfüllen auf automatischem Wege besorgt und zwar in der Weise, dass man eine Flasche mit dem nachzufüllenden Menstruum zum Theil anfüllt und mit einem Stopfen verschliesst, welcher ein Glasrohr enthält. Die Länge des letzteren wird so bemessen, dass, wenn die Flasche umgekehrt auf den Perkolator aufgesetzt wird, das Glasrohr gerade an dem Niveau abschneidet, auf welchem man den Flüssigkeitsstand im Perkolator erhalten will. Sinkt das Niveau im Perkolator, so tritt Luft in die Vorrathsflasche ein und eine entsprechende Menge Flüssigkeit fliesst dafür in den Perkolator aus.

Die vorstehend abgebildeten Zusammenstellungen bedürfen nach dem eben Erläuterten eines weiteren Kommentars nicht mehr, sie sind sämmtlich Variationen auf das nämliche Thema.

Figur 156 (S. 605) zeigt den von K. Zechlin angegebenen Perkolator aus Steinzeug mit den dazugesetzten Maassen. Derselbe ist ohne Weiteres verständlich,

wird von Ernst March Söhne-Charlottenburg angefertigt und eignet sich besonders zur Darstellung von 2,5—3 kg Fluidextrakt.

E. Dieterich hat mit der Firma Gustav Christ-Berlin den sogenannten Christ-Dieterich'schen Perkolator (Fig. 157) construirt. Derselbe ist entweder aus emaillirtem Eisen oder verzinntem Kupfer oder Steinzeug hergestellt. Die eingeführten Grössen, sind 1—2, 4—5 und 9—10 Liter Inhalt.

Will man in diesen Apparaten mit entsprechend kleineren Mengen arbeiten, so braucht man nur in die Glasflasche *A* ein längeres Glasrohr *e* einsetzen, d. h. von einer solchen Länge, dass es in die Flüssigkeit des Perkolators eintaucht.

Fig. 157 zeigt den fertig zum Betriebe zusammengesetzten Perkolator. Beim Oeffnen des Hahnes *c* fliesst selbstsäthätig aus der Flasche *A* durch das Glasrohr *e* dasselbe

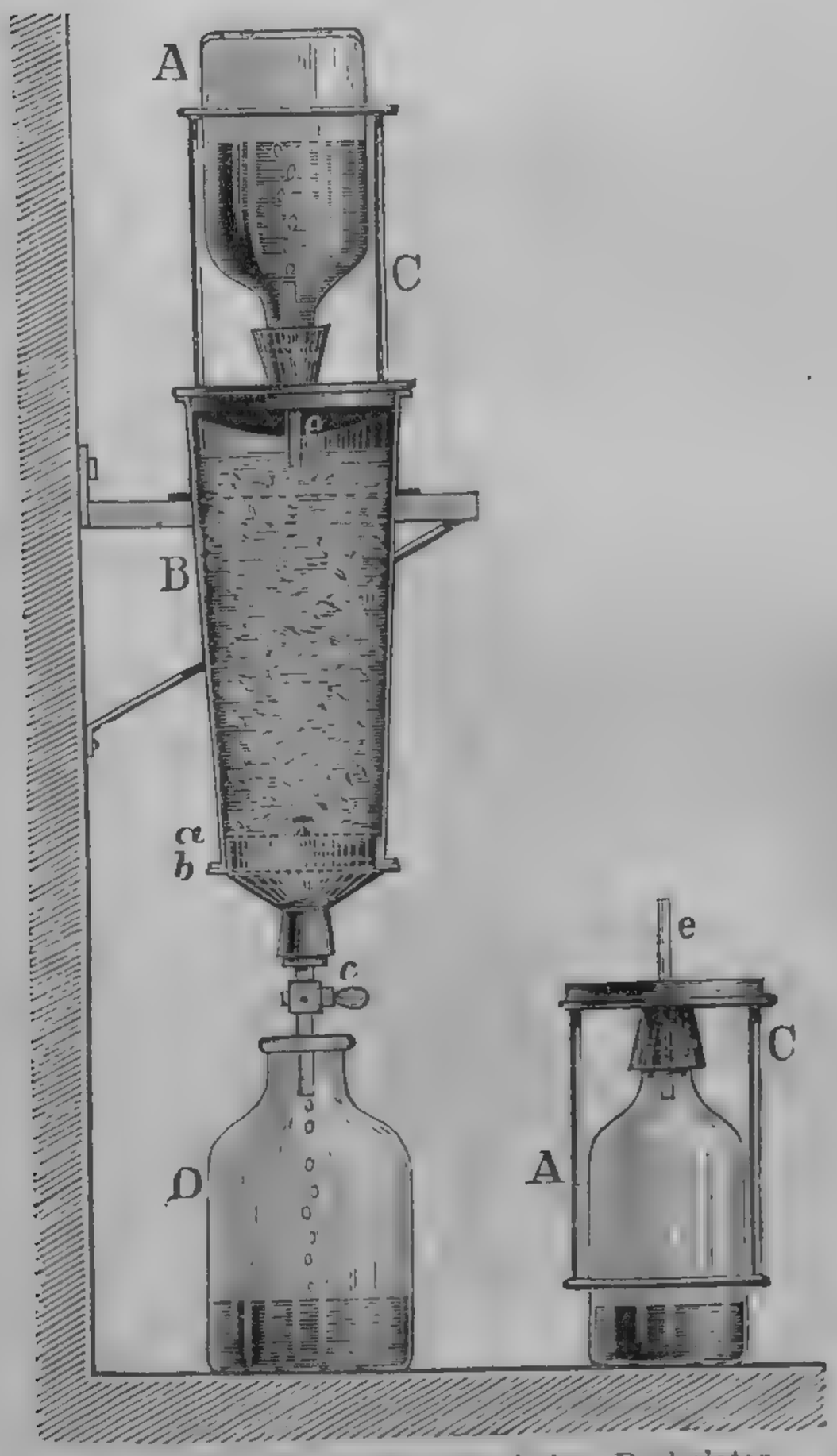


Fig. 157. Christ-Dieterich'scher Perkolator.

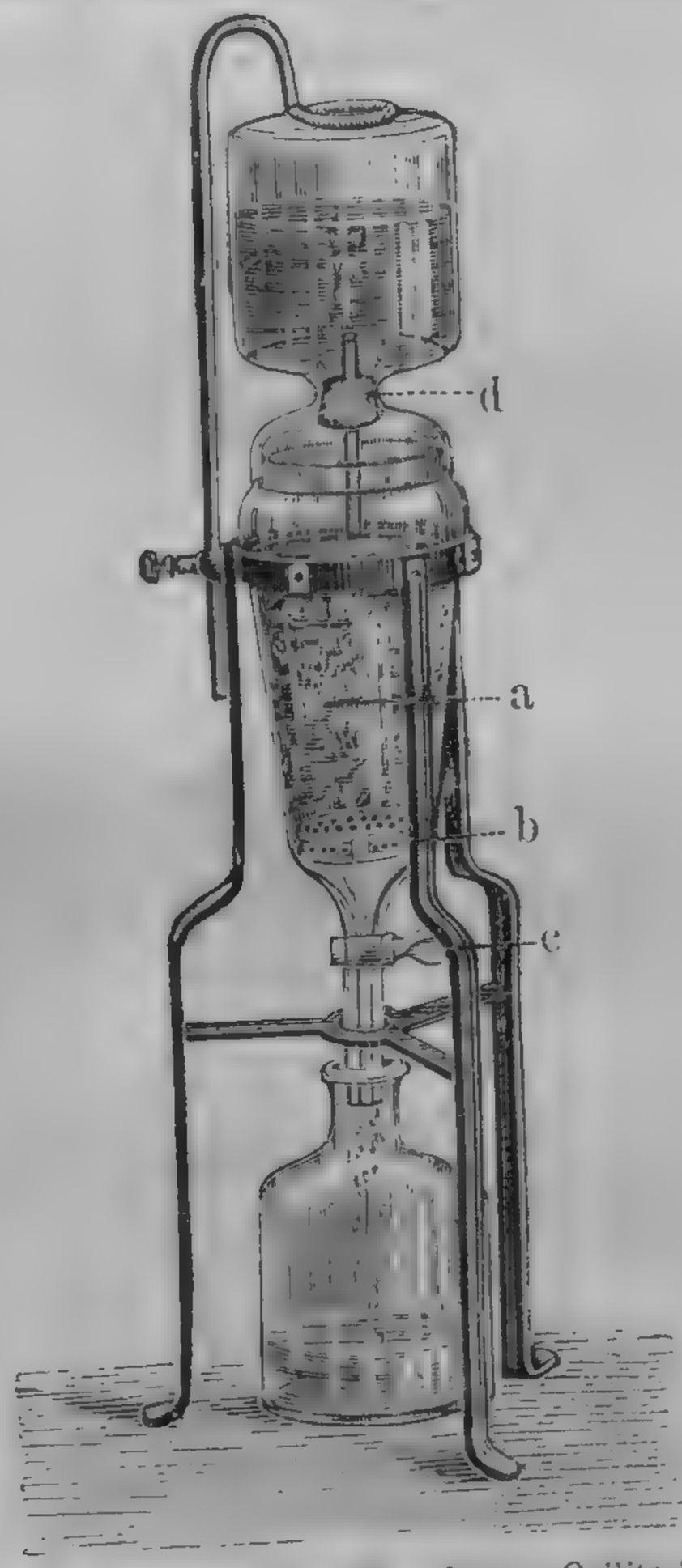


Fig. 158. Perkolator von Warmbrunn, Quilitz & Co.

Quantum Flüssigkeit in das Gefäss *B*, so dass dessen Inhalt ein constanter bleibt. *a* und *b* sind zwei herausnehmbare Siebböden, zwischen welche Watte gelegt werden kann.

Die Herausnehmbarkeit der Siebböden ist zum bequemen Reinigen unbedingt nothwendig und allein schon ein grosser Vortheil den Perkolatoren aus Glas gegenüber.

Dieselbe Figur zeigt rechts die Flasche *A* in abgenommenem Zustande mit dem Deckelgestell *C*. Ist zum Beispiel der Perkolator gefüllt, so kann durch Anfassen des Gestelles *C* die gleichfalls gefüllte Flasche *A* bequem schnell umgedreht auf das Gefäss *B* aufgesetzt werden. Der Perkolator selbst hängt in einem Holzbrett, das mittels eiserner Console an der Wand befestigt wird.

Warmbrunn, Quilitz & Co.-Berlin liefern nach beistehender Zeichnung Apparate dieser Art a) von Glas und b) von emaillirtem Eisen Fig. 158. Die obere Glasflasche, welche das Extraktionsmittel aufnimmt, steht in dem Gestell *c*, welches gleichzeitig als Deckel für das Extraktionsgefäss *a* dient. *b* ist eine emaillirte Siebplatte, *c* ist ein Glashahn. Alle Eisentheile sind innen und aussen emaillirt.

Fabrikant E. A. Lentz-Berlin hat nach dem Princip der bekannten Real'schen Presse und der amerikanischen Einrichtungen einen neuen, sehr praktischen und verbesserten Perkolator (System Lentz) hergestellt, um jeden Apotheker in den Stand zu setzen, ohne Mühe seine Fluidextrakte selbst herzustellen. Dieser kann mit Recht als ein sehr praktischer und leistungsfähiger Hülfsapparat für das Apothekenlaboratorium empfohlen werden. Der von ihm gefertigte Perkolator ist nach amerikanischem System construirt und unterscheidet sich von den anderen bekannten Construktionen dadurch, dass die Drogen je nach Bedarf (Feinheit des Pulvers oder der Quellfähigkeit desselben) mehr oder weniger fest eingespannt werden können, um ein zu schnelles oder langsames Durchfliessen des Menstruums zu verhindern. Es ist zum gleichmässigen Ausziehen der Drogen unbedingt erforderlich, dass die Drogen beim Quellen einen gewissen Widerstand finden, da sich sonst leicht Canäle bilden, durch welche das Menstruum, ohne lösend zu wirken, durchfliesst.

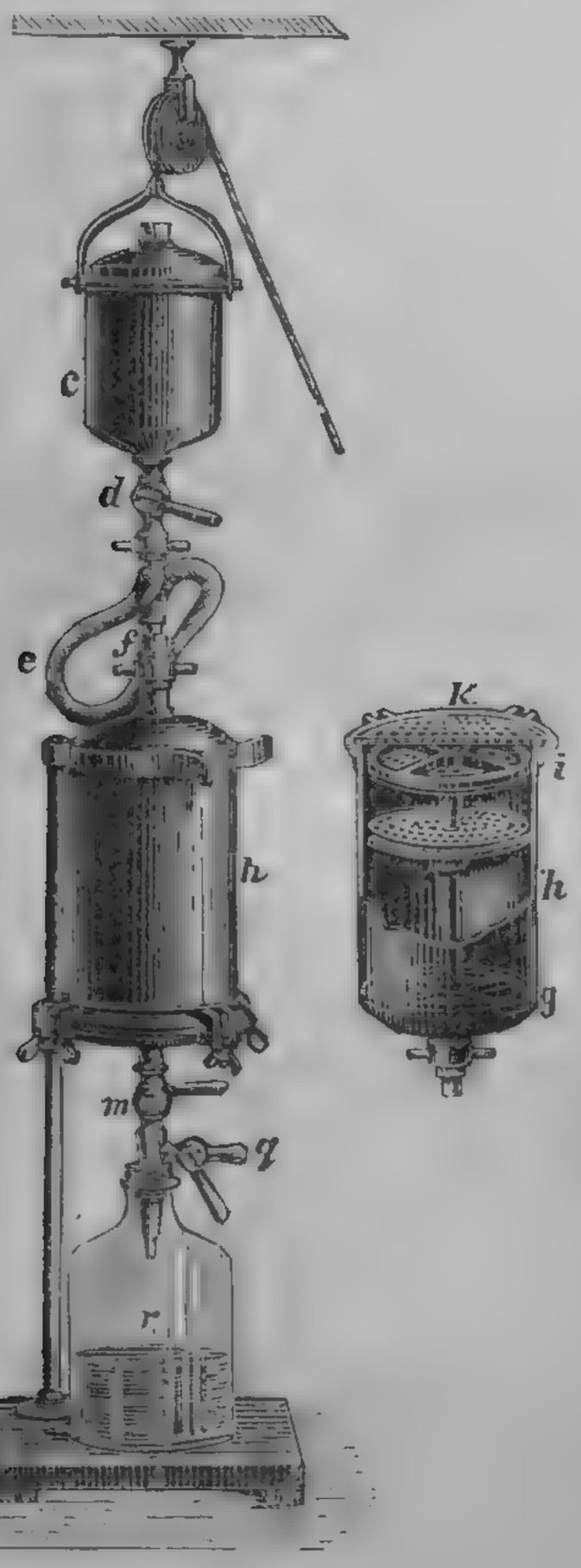


Fig. 159. Lentz'scher Perkolator.

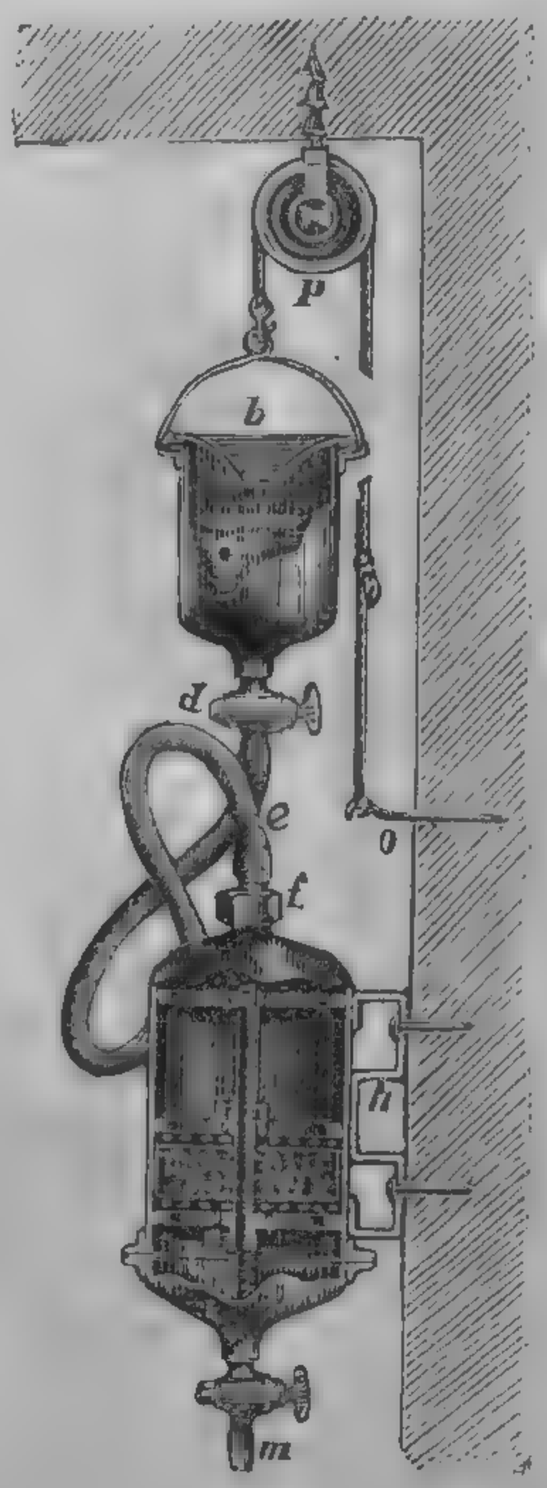


Fig. 160. Perkolator von E. A Lentz.

Dieses Einspannen verschiedener Mengen Drogen ist aber nur bei der cylindrischen Form möglich.

Die Frage, welche Form ein Perkolator haben müsse, um die grösste Ausbeute zu liefern, ist vielfach erörtert worden. Die Amerikaner, die in der Herstellung der Fluidextrakte jedenfalls die grösste Erfahrung haben, arbeiten nur mit cylindrischen Apparaten, um die Drogen fest einspannen zu können.

Herold-Rosenheim empfiehlt die konische, nach oben zu weitere Form, während Bellingrodt für die cylindrische Form eintritt und durch Versuche gefunden hat, dass die cylindrische Form besser arbeitet, als die nach oben weitere Form. Dann aber wird als die grösste Ausbeute gebende Form die nach unten weitere Form bezeichnet.

Bei diesen ganz entgegengesetzten Resultaten wird wohl die cylindrische Form, in Berücksichtigung der oben angegebenen Vortheile, die zweckmässigste sein.

Ferner kann bei der Lentz'schen Construktion der Zu- und Abfluss des Menstruums genau regulirt werden.

Endlich kann der Druck, welchen das Menstruum auf die zu extrahirenden Drogen ausüben soll, und worin der eigentliche Erfolg dieses Extraktionsverfahrens liegt, durch Heben und Senken des Gefässes, in welchem sich das Menstruum befindet, regulirt werden. Fernere Vorzüge sind: die Drogen kommen nicht mit Luft in Berührung und die Drucksäule kann beliebig verändert werden. Der Apparat ist einfach zu handhaben, ist unter allen örtlichen Verhältnissen anwendbar und kann zugleich als Schnellfiltrirapparat gebraucht werden.

Die von Lentz neu construirten Perkolatoren zur Darstellung von Fluidextrakten zerfallen in zwei Gattungen: I. einfache Perkolatoren (Fig. 160) und II. Perkolatoren mit Filtrirapparat (Fig. 159, Filtrirperkolator). Erstere sind ohne Weiteres überall anwendbar, während letztere zwar Perkolatoren der besten Construktion repräsentiren, aber als Filtrirapparate die Anwesenheit einer Druckwasserleitung voraussetzen. Erstere werden daher für das Land, letztere mehr für Städte mit Wasserleitung geeignet sein.

Gewissermassen geht stets im Perkolator selbst eine Filtration vor sich. Dieselbe genügt jedoch bei vielen Präparaten nicht, und muss dann der Auszug noch filtrirt werden. Es ist deshalb praktisch, diese Filtrirvorrichtung in Form eines Schnell-Filtrirapparates gleich mit am Perkolator zu haben. Solcher Apparat gestattet dann folgende drei Anwendungen: 1. als einfacher Perkolator, 2. als filtrirender Perkolator und 3. als Filtrirapparat allein für verschiedene Zwecke. Es ist klar, dass durch diese Combination ein doppelter Zweck erreicht wird: 1. wird durch Evacuirung der Flasche in dem Reservoir ein Ueberdruck erzeugt, sodass der Gummischlauch *e* nur kurz sein braucht oder ganz fehlen kann, und 2. erhält man gleich in der Flasche ein fertiges, klar filtrirtes Perkolat. Wo also Wasserdruckleitung vorhanden ist, da wird stets dieser Filtrirapparat Fig. 159 mit Vortheil angewendet werden können.

Der ganze Apparat (Fig. 159 u. 160) besteht aus 1. dem kupfernen, innen verzinnten Cylinder *h* (dem eigentlichen Perkolator) mit einem unteren Siebboden *g*, einem oberen Siebboden *i*, einer Klammervorrichtung *k* zur Aufnahme der Drogen und dem mit Klappschraubenring versehenen Deckel mit Auslaufhahn *m*,

2. dem kupfernen Reservoir *c* für das Menstruum mit Ablasshahn, Deckel und Henkel zum bequemen Aufhängen mittels Schnurrolle an der Decke,

3. aus dem beide Gefässe verbindenden Gummischlauch *e* mit Verschraubung. Bei grösseren Apparaten (10 Liter Cylinderinhalt) hängt der Cylinder, wie auf der Abbildung (Figur 160) dargestellt, an der Wand, wobei dann die etwaige Verbindung des Hahnes *m* mit der den Saughahn *q* tragenden Flasche durch einen Gummischlauch hergestellt wird. Kleinere Apparate (2 und 5 Liter Cylinderinhalt) werden, wie Fig. 159 zeigt, direkt auf eine Flasche gesteckt; auf Wunsch wird für letzteren Fall ein Stativ *s*, wie auf der Abbildung 159, zum Halten des Perkolators *h* mitgeliefert. Sind die Perkolatoren mit Filtrirvorrichtung, so enthalten sie noch zwischen den Klappschraubenringen ein drittes Sieb mit darüber gelegtem Filtrirpapier.

Sollte es erwünscht sein, kleinere Mengen von Drogen zu perkoliren, als dem Inhalt des Cylinders entspricht, so ist jeder Cylinder mit der aus der Zeichnung erkennbaren Einrichtung versehen: ausser den gewöhnlichen Sieben nebst Stützrädern *g* und *i* ist ein drittes Sieb mit Stützrad *h* vorhanden, welches ebenso wie *i* in jeder Höhenlage im Cylinder festgeschraubt werden kann und dann die Stelle des Bodensiebes *g* vertritt. Auf dieses werden also die Drogen gepackt und diese wie gewöhnlich mit dem Schlusssieb *i* abgedeckt. Auf diese Weise kann man jede beliebige Menge einsetzen, wobei die Schicht stärker oder schwächer ausfällt. Die Zeichnung zeigt im Durchschnitt den umgekehrten Cylinder, wobei *h i* die Höhe der Schicht darstellt. Diese Einrichtung sichert dem Perkolator eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Behandlung des Perkolators im Betrieb.

Die Vorbereitung des Perkolators geschieht in folgender Weise:

In den Cylinder *h* wird zunächst das Sieb *g* gegen den Boden eingelegt, dasselbe soll mit Filtrirtuch (Flanell etc.) bedeckt und dies mit dem betreffenden Menstruum angefeuchtet werden. Hierauf werden die Drogen in zerkleinertem und gleichfalls mit dem Menstruum angefeuchtetem Zustande eingebracht. Dieselben sind gegen den Boden hin fester und nach oben hin loser zu packen und mit Filtrirtuch abzudecken. Nun wird das Sieb *i* nebst Stützring in den Cylinder eingeschoben und das Ganze mittels der Spannvorrichtung festgehalten, dann der Deckel aufgeschraubt und der Perkolator umgekehrt in's Gestell oder an die Wand gehängt. Ist der Perkolator mit Filtrirvorrichtung, so muss zwischen den Klappschraubenringen noch das dritte Sieb und Filtrirpapier eingespannt werden.

Nun wird mittels Gummischlauch die Verbindung mit dem Reservoir *c* hergestellt. Dieses lässt man mittels der Schnurrolle von der Decke herab, füllt es mit dem Menstruum und zieht es bis zu der nöthigen, später zu regulirenden Höhe auf, indem man die Schnur in geeigneter Weise an einem Haken befestigt.

Durch Oeffnen des Hahnes *d* lässt man nun eine gewünschte Quantität des Menstruums zu, welches die Drogen macerirt und successive perkolirt. Das Perkolat wird durch den Hahn in Fig. 160 entweder direkt aufgefangen oder noch filtrirt, sei es durch einen besonderen oder durch den am Perkolator selbst befindlichen Schnellfiltrirapparat.

Technik der Perkolation.

Zur Fertigstellung des Perkolators und der Herstellung des freieren und vollständig klaren Abtröpfelns des Perkolates legt man in und über die Ablauföffnung eine dünne, aber dichte Lage gewaschener Pferdehaare oder Wolle, oder zuvor mit kochendem Wasser ausgezogene feine Buchen- oder ähnliche feine Holzdrehspähne. Diese geebnete Unterlage bedeckt man mit einer oder mehreren Flanellscheiben, welche sich genau an die Peripheriewandungen des Perkolators anschliessen. Grössere Perkolatoren haben in geringer Höhe über dem Boden eine Drahtsiebscheibe, durch deren Mitte bei den Heberperkolatoren das centrale Abziehrohr durchgeht. Bei diesen wird der Siebboden nur mit einer oder mehreren an den Ständer dicht anschliessenden Flanellscheiben oder einer Filzscheibe bedeckt.

Das für die Erschöpfung fertige lufttrockene, dem Gewicht nach bestimmte Pulver wird in einem Mörser, einer Schale, einem tiefen Kessel oder einem seiner Menge entsprechenden grösseren Gefässe mit einer hinreichenden Menge des vorgeschriebenen Menstruums gründlich durchgearbeitet, so dass alle Theile und Schichten gleichmässig und vollständig durchfeuchtet werden, dass aber die Masse mehr die Consistenz eines nassen Pulvers, als eines dicken Breies beibehält. Bei grösseren Mengen wird die Masse zur Sicherung allseitiger und gleichmässiger Durchfeuchtung ein oder zwei Mal durch ein grobes Sieb gerieben. Dieselbe wird alsdann in den Perkolator gepackt und je nach ihrer Dichte und der Eigenart des Pflanzenstoffes und oftmals auch nach der Spiritusstärke des Menstruums mehr oder minder, aber in allen Schichten gleichmässig fest eingepresst. Dies erreicht man bei nicht zu grossen Mengen und Perkolatoren zweckmässig dadurch, dass man die durchfeuchtete Pulvermasse auf einmal in den Perkolator giebt und zuerst durch mässiges Schütteln und dann durch Druck von oben einpresst. Die Stärke der Einpressung lässt sich im Allgemeinen nach dem Maasse und der Art der schleimartigen und aufquellenden Bestandtheile des Pulvers und auch nach der Spiritusstärke des Menstruums bemessen.

Die geglättete Oberfläche der Masse wird alsdann mit einer oder mehreren an den Wandungen des Perkolators gut anschliessenden Flanellscheiben bedeckt. Um diese und die oberen Schichten der Masse durch mässigen Druck in gleichbleibender Dichte zu erhalten, legt man bei leichteren Substanzen über die Flanellscheibe eine oder je nach der Masse des Materials und der Grösse des Perkolators mehrere Lagen von $^1/_2$ bis 2 cm im Durchmesser grossen Glaskugeln, wie sie Kinder zum Spielen benutzen.

Wenn der Perkolator nunmehr zum Beginn der Extraktion beschickt und fertig gestellt ist, lässt man durch portionsweises Aufgiessen oder durch allmähliches Auflaufen einen Theil des Menstruums auf die Oberfläche der Masse fliessen, bis diese bis zu den untersten Schichten völlig und bis zum Austritt aller Luft durchdrungen und mit demselben bis zur Oberfläche erfüllt ist. Sobald dies erreicht ist, schliesst man den Perkolator je nach Art seiner Construktion von unten, giesst etwa abgelaufenes Perkolat in den Perkolator zurück, bedeckt die obere weite Oeffnung desselben möglichst dicht und überlässt das Ganze der Maceration.

Bei der längeren Dauer der Maceration sowohl wie der Perkolation muss die Verflüchtigung von Spiritus und damit eine Abschwächung des Menstruums durch möglichst dichten Verschluss des Perkolators und in vielen Fällen auch des Recipienten vermieden werden. Dieser geschieht je nach Grösse und Construktion des Perkolators, bei grösseren durch dichtschliessende Holz- oder Weissblechdeckel, bei kleineren durch 0,5 bis 1 cm dicke Gummischeiben, welche fest auf dem Rande des Perkolators schliessen, oder durch eigens gefertigte und construirte dünnere elastische Gummideckel, welche sich über den Rand des Perkolators ziehen lassen.

Nach Beendigung der Maceration beginnt man die Perkolation durch Oeffnen oder Herstellung des unteren Abzuges des Perkolators oder durch Einstellung des Hebers; man regulirt deren Tempo bei den letzteren wie bei dem durch offenen heberartigen Gummischlauch hergestellten Abzuge (Fig. 150 und 151) durch entsprechende Erniedrigung oder Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus im Perkolator und Recipienten oder

im Abzugsrohre in der Art, dass die Perkolatur, je nach der Menge des in Arbeit genommenen Materiales und des Gehaltes des Perkolates, langsam oder schnell tropfenweise abläuft. Das zuerst ablaufende oder abtröpfelnde, oftmals nicht ganz klare Perkolat giebt man nöthigenfalls in den Perkolator zurück, bis dasselbe vollständig klar abtröpfelt.

An den Aufnahmeflaschen (Recipienten) notirt man auf einem aufgeklebten Papierstreifen die Tara.

Das Menstruum wird entweder von Zeit zu Zeit in kleineren Portionen aufgegossen, so dass die ganze Masse bis zur Oberfläche während der Dauer der Perkolation stets und gleichmässig von Flüssigkeit erfüllt bleibt. Dies wird in praktischer und selbstthätiger Weise durch geeignetes Einstellen einer die ganze Menge oder den Rest des Menstruums haltenden Flasche dadurch erreicht, dass man entweder die Oeffnung der umgekehrten Flasche oder deren Verlängerung durch ein aufgeschobenes kurzes Stück Gummischlauch, oder eine durch Gummikork oder -schlauch hergestellte grössere Verlängerung derselben auf die Oberfläche der Masse im Perkolator einstellt (Fig. 157), so dass die Flüssigkeit aus der Flasche nach und nach auf die Masse im Perkolator fliesst, sobald das Niveau des überstehenden Menstruums unterhalb der Flaschenöffnung oder der Mündung der angelegten Gummischlauchverlängerung sinkt. Auch hier kann das Tempo des Zuflusses des Menstruums und der Abtröpflung des Perkolates erforderlichen Falls durch Anlegung eines Quetschhahns (Fig. 152) oder durch Aenderung des Flüssigkeitsniveaus im Perkolator und Recipienten (Fig. 159) oder im Abzugsrohre oder Heber (Fig. 150 und 151) willkürlich regulirt oder inhibirt werden.

Zur Erschöpfung der Pflanzenstoffe sind je nach deren Eigenart nicht nur in der Spiritusstärke verschiedene Menstrua, sondern auch verschiedene Mengen derselben erforderlich. Das Menstruum muss so gewählt sein, dass es die Fähigkeit besitzt, das Innere der Zellen zu erreichen, vollständig zu durchdringen, während man das Durchströmen zwischen den Zellen verzögert.

Das Auflösungsmittel kann das Innere besser erreichen, wenn das Material richtig fest gepackt ist, als wenn es lose liegt, weil dann die Gravitationsattraktion jedes Tropfens weit übertroffen sein wird durch die Capillar- und Osmosenattraktion und daher vergleichsweise durch die Zellen und in dieselben nahezu dieselbe Menge gehen muss, als wie um sie herum.

Von dem Princip ausgehend, dass ein Zellengewebe die löslichen Bestandtheile der Pflanzen einhüllt und dass diese Zellen nicht offene Röhrchen sind, welche von einer Flüssigkeit durchströmt werden können, wie Wasserröhren, sondern geschlossene Räume, welche die Fähigkeit besitzen, sich nur durch eine Art Osmose zu entleeren, hält J. W. Lloyd zur Verbesserung des Herstellungsverfahrens von Fluidextrakten es für zweckmässig, das Drogenpulver zunächst durch Besprengen mit Wasser mässig zu durchfeuchten, zwölf Stunden stehen zu lassen und dann erst mit Alkohol wie gewöhnlich zu behandeln. L. will durch das Anfeuchten mit Wasser die Drogen annähernd zum natürlichen Zustande zurückführen und glaubt, dass dadurch die löslichen Bestandtheile derselben für Weingeist leichter ausziehbar sind, da starker Weingeist durch Wasserentziehung das Zellgewebe oberflächlich verhärtet, dagegen verdünnter es leichter durchdringt. Wasser und Weingeist sollen so bemessen sein, dass das Gemisch derselben der Alkoholstärke des vorgeschriebenen Menstruums entspricht. Dieser Vorschlag hat jedoch nach eingehenden Arbeiten von Eug. Dieterich (siehe Helfenberg, Geschäftsbericht 1886 und Helfenberger Annalen) seine Widerlegung gefunden.

Bei den Fluidextrakten wird die angegebene Menge des ersten Perkolates (85 Volumprocente des Gesammtproduktes) für sich aufgefangen und reservirt; die weiteren zur Erschöpfung der Droge nöthigen Mengen des Perkolates werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade oder bei Arbeiten im grösseren Maassstabe durch Abdestilliren des Spiritus und nöthigenfalls durch weiteres Abdampfen des Rückstandes auf ein bestimmtes Maass oder Gewicht bis zur Consistenz eines „dünnen Extraktes“ eingeengt. Wird das Extrakt durch Abscheidung gewisser, meist harziger Stoffe während der Concentration trübe, körnig oder ungleichmässig, so muss das Rühren durch Hand und Spatel erfolgen, wobei die Abscheidungen, falls nicht die Vorschrift ein anderes Verfahren anordnet, durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol wieder zu lösen und mit der übrigen Substanz zu einem gleichmässigen Ganzen zu vereinigen sind. Dieses wird dem ersten reservirten Perkolate hinzugefügt oder darin oder in einer genügenden Menge des zur Perkolation benutzten Menstruums gelöst, um das Gewicht des Gesammtprodukts mit der Gewichtsmenge der verarbeiteten Droge gleichzustellen. Den Grad der Erschöpfung der Droge und die Beendigung der Perkolation erkennt man bei den meisten Pflanzenstoffen, wenn man von Zeit zu Zeit das abtröpfelnde Perkolat, je nach Art der Droge, auf Farbe, Geschmack, Geruch und Verdampfungsrückstand prüft.

Bei dem von Dr. E. R. Squibb in Vorschlag gebrachten sogenannten Reperkolationsverfahren wird die Einengung der grossen Mengen späterer und schwächerer Perkolate in der Weise vermindert oder vermieden, dass das zu erschöpfende Material in gleichmässigen Portionen in mehrere Perkolatoren vertheilt extrahirt wird, und dass dabei die schwächeren Perkolate der ersten Portion zur ersten Perkolation der zweiten Portion und so fort in successiver Reihenfolge verwendet werden. In dieser Weise werden die ersten, dem Maasse des Gesammtproduktes proportionalen Perkolate der einzelnen Portionen gesammelt und in diesen nahezu die vollständige Erschöpfung der Droge erzielt, während die weiteren in numerirten oder signirten Recipienten portionsweise aufgefangenen, weniger gesättigten Perkolate successive zur Erschöpfung erst weniger extrahirter Portionen der Drogen in den folgenden Perkolatoren verwendet werden.

Prüfungsvorschriften sind von dem Arzneibuche für die Fluidextrakte nicht vorgeschrieben worden, augenscheinlich, weil zur Zeit noch nicht genügende Erfahrungen über die Fluidextrakte — wenigstens bei uns in Deutschland — vorliegen. Es ist das für den Apotheker ein Grund mehr, die Fluidextrakte selbst zu bereiten.

Extractum Absinthii.

Wermutextrakt; Extrait d'absinthe; Extract of wormwood.

2 Theile mittelfein zerschnittener Wermut werden mit einem Gemische von 2 Theilen Weingeist und 8 Theilen Wasser 24 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen verbleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 1 Theile Weingeist und 4 Theilen Wasser 24 Stunden ebenso behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Wermutextrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

Darstellung. Während Pharm. Germ. II. 2 Th. Wermut mit 4 Th. Weingeist und 6 Th. Wasser maceriren liess, schreibt das Arzneibuch 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser vor. Diese Menge Weingeist genügt zum Ausziehen des ätherischen Oels und des Bitterstoffes, ohne zugleich den Schleim und das Pektin des Wermuts aufzunehmen und ohne das Extrakt mit harzigen Stoffen zu überladen, welche beim Auflösen des weingeistigen Extrakts in wässerigen Flüssigkeiten zurückbleiben würden. Der zweite Auszug wird mit 1 Th. Weingeist und 4 Th. Wasser hergestellt. Die ausgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, 2 Tage zum Absetzen bei Seite gestellt, filtrirt, der Weingeist abgezogen und die zurückbleibende Extraktlösung unter beständigem Umrühren eingedampft. Sobald sie die Consistenz eines dünnen Extrakts erreicht hat oder bis auf 2 Th. eingedampft ist, setzt man 1 Th. des vorher abdestillirten Weingeistes hinzu, dampft weiter ein bis auf 1 Th., fügt nochmals $^1/_2$ Th. Spiritusdestillat hinzu und führt nun den Eindampfprozess zu Ende.

Eigenschaften. Das erhaltene Präparat soll braun sein, während nach Pharm. Germ. II. ein grünbraunes Extrakt resultirte. Es darf keine harzigen Ausscheidungen zeigen, sondern soll ein gleichmässiges dickes Extrakt sein. In Wasser ist es trübe löslich. Bei Verwendung eines guten trocknen Krautes ohne dicke Stiele wird die Ausbeute 30 bis 33 % betragen.

Von wesentlichen Bestandtheilen enthält das Wermutextrakt den Bitterstoff Absinthiin (= Absinthin, Absintheïn) $C_{20}H_{28}O_4 + {}^1/_2 H_2O$, ferner Wermutöl. Das Extrakt enthält rund 20 % Feuchtigkeit und giebt etwa 18% einer sehr kalireichen Asche.

Extractum Aloës.

Aloëextrakt; Extrait d'aloès; Extract of aloës.

1 Theil Aloë wird in 5 Theilen siedendem Wasser gelöst. Die völlig erkaltete Lösung wird nach 2 Tagen von dem Harze abgegossen, durchgeseiht und zu einem trockenen Extrakte eingedampft.

Aloëextrakt sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

Bei der **Darstellung** des Aloëextrakts kommt es hauptsächlich darauf an, den in Weingeist löslichen harzigen Theil, aus welchem die Aloë ungefähr zur Hälfte besteht, nicht mit in das Extrakt zu bringen, da demselben jede drastische Wirkung abgeht, während er dagegen unangenehme Nebenwirkungen zeigt.

Wird die gepulverte Aloë z. B. nur mit der 2fachen Menge Wasser macerirt, so löst die concentrirte Lösung das Harz zugleich mit auf. Je mehr Wasser man aber verwendet, desto weniger Harz wird gelöst. Aus diesen Gründen ist das von dem Arzneibuche vorgeschriebene Gewichtsverhältniss des Wassers und der Aloë genau innezuhalten. Wird 1 Th. grob gepulverte Aloë in 5 Th. kochend heisses Wasser unter Umrühren eingetragen, so löst sich die Aloë fast ganz auf, nach dem Erkalten aber scheidet sich der grösste Theil des Harzes wieder ab. Nach 2tägigem Stehenlassen kann man die wässerige Lösung von dem Harzabsatze, welcher die Consistenz eines dickflüssigen Honigs hat, ohne Schwierigkeit dekanthiren. Die kolirte Lösung wird in einer Schale aus Porzellan oder Thon im Wasserbade unter beständigem Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe sich nach dem Erkalten grob zerreiben lässt, und nun in der Weise verfahren, wie dies unter Extracta, trockene Extrakte Seite 594 beschrieben worden ist. Die Ausbeute beträgt fast 50%.

Eigenschaften. Das Aloëextrakt enthält noch kleine Mengen Aloëharz, weshalb es sich in kaltem Wasser trübe löst. Es soll gelbbraun sein; wird beim Eindampfen nicht genügend gerührt, so fällt es leicht etwas dunkler aus.

Der wesentliche Bestandtheil des Aloëextraktes ist der Bitterstoff Aloïn; vergl. S. 238. Das Aloëextrakt enthält etwa 5% Feuchtigkeit und giebt etwa 1,2% Asche.

Aufbewahrung. Da gepulvertes Aloëextrakt leicht zusammenbackt, so empfiehlt es sich, dasselbe in kleineren Stücken aufzubewahren. Ein Zusammenbacken findet alsdann nicht statt, vorausgesetzt, dass das Extrakt gut trocken eingefüllt wurde.

Extractum Belladonnae.

Belladonnaextrakt; Extrait de belladone; Extract of belladonna; Extract of dwale.

20 Theile frisches, in Blüthe stehendes Belladonnakraut werden mit 1 Theile Wasser besprengt, zerstossen und ausgepresst; dasselbe Verfahren wird mit 3 Theilen Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, durchgeseiht, bis auf 2 Theile eingedampft und 2 Theile Weingeist zugefügt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und nach 24 Stunden durchgeseiht. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit 1 Theile verdünntem Weingeiste in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wiederholt umgeschüttelt. Die nach dem Absetzen klar abgegossene Flüssigkeit wird der früher er-

haltenen hinzufügt, die gesammte Mischung filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Belladonnaextrakt sei dunkelbraun, in Wasser fast klar löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

Bereitung. Das in vorstehender Vorschrift angegebene Verfahren zur Darstellung von Belladonnaextrakt ist zugleich Musterform für die Bereitung der übrigen narkotischen Extrakte aus frischen Vegetabilien. Die Bereitungszeit fällt in den Juni. Die Bereitung des Extrakts besteht zunächst im Auspressen des Saftes des frischen Krautes. Das frische und blühende Belladonnakraut (20 Theile) wird, nachdem es mit Wasser schnell abgewaschen ist, nach dem Abtropfen des Wassers zerkleinert[1]), entweder mit dem gewöhnlichen Schneidemesser, oder in einem hölzernen Stampftroge mit einem Stossmesser, dessen Schneide eine ∼-förmige Gestalt hat, unter Zusatz von 1 Th. Wasser in einem steinernen Mörser zu Muss oder Brei gestossen und stark abgepresst. Der Pressrückstand wird noch einmal mit 3 Th. Wasser zu einem Brei angerührt und stark abgepresst. Der abgepresste Saft wird ohne Verzug im Wasserbade bis auf 80° erhitzt, um Eiweissstoffe und mit diesen Chlorophyll und andere indifferente Stoffe abzuscheiden, dann kolirt und nun bis auf 2 Th. im Dampfbade eingedickt. Alsdann mischt man 2 Th. Weingeist hinzu, schüttelt wiederholt kräftig durch und stellt 24 Stunden zum Absetzen bei Seite. Während dieser Zeit bildet sich ein breiiger Absatz, aus Eiweissstoffen, Stärkemehl und pflanzensauren Salzen (Calciumoxalat) bestehend. Hierauf giesst man klar ab, erwärmt den Bodensatz in einem geschlossenen Gefässe noch einmal mit 1 Th. verdünntem Weingeist, schüttelt wiederholt kräftig durch und lässt wieder 24 Stunden absetzen, um dann die Flüssigkeit klar abzugiessen, den Rückstand bei grösseren Mengen auf einem Kolatorium zu sammeln und stark abzupressen. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man zweckmässig noch einmal 12 Stunden absetzen, giesst klar ab, filtrirt und dampft das Filtrat im Dampfbade oder besser im Vacuum-Apparate zu einem dicken Extrakte ein.

Aufbewahrung. Belladonnaextrakt ist vorsichtig aufzubewahren. Man hält auch eine Lösung desselben und ein trockenes Extrakt, in der Weise wie es auf Seite 594 und 595 unter Extracta angegeben ist dargestellt, vorräthig.

Prüfung. Die von dem Arzneibuche für Belladonnaextrakt angegebenen Eigenschaften: „Es sei dunkelbraun und in Wasser fast klar löslich“, sollen durch nachfolgende Mittheilungen ergänzt werden:

Die Identität des Belladonnaextraktes kann man mit einiger Sicherheit dadurch nachweisen, dass ein Tropfen einer filtrirten 5procentigen wässerigen Lösung, in das Auge einer Katze gebracht, Pupillenerweiterung hervorruft. Allerdings ist diese Reaktion auch dem Bilsenkrautextrakte eigen.

Die Werthbestimmung wird zweckmässig durch Bestimmung des Alkaloidgehaltes ausgeführt:

a) Nach E. Dieterich. 0,2 gr Aetzkalk (e marmore) verreibt man mit 3 gr Wasser, löst darin 2 gr Extrakt und vermischt damit recht sorgfältig 10 gr zu Pulver zerriebenen Aetzkalk. Diese Mischung extrahirt man in einem Extraktionsapparate mit Aether bis zur Erschöpfung. Man verdunstet den ätherischen Auszug unter Zugabe von 1 ccm Wasser, löst den event. durch Verdampfen auf etwa 1,5 ccm gebrachten Rückstand in 0,5 ccm Weingeist, verdünnt mit 10 ccm Wasser und titrirt nach Hinzufügung von 1—2 Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.) mit $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure. 1 ccm $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure ist = 0,00289 gr Atropin (bez. Hyoscyamin oder Hyoscin).

b) Nach Beckurts. 2,5 gr Belladonnaextrakt werden in einer Mischung von 3 ccm Weingeist und 6 ccm Wasser gelöst: die Lösung wird mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und dreimal mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform hintereinander ausgeschüttelt. Von den vereinigten Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit 5 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgenommen, worauf einige

---

[1]) Man hüte sich davor, dass etwas von dem Safte in die Augen gelangt, da ein einziger Tropfen des frischen Saftes genügt, um starke Mydriasis hervorzurufen.

Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf filtrirt und das Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird unter Zusatz von Cochenille als Indikator mit $^1/_{100}$-Normalalkali titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 0,0289 gr Atropin. — Die titrirten Lösungen macht man mit Natronlauge alkalisch, schüttelt die Alkaloïde mit Aether aus und stellt mit dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung die S. 353 für Atropin angegebenen Reaktionen an.

c) Nach Schweissinger und Sarnow. 2 gr Extrakt (hier Belladonnaextrakt) werden in 8 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit 40 ccm eines Gemisches von 15 Th. Chloroform und 25 Th. Aether überschichtet, circa 5 Minuten hindurch sehr stark geschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. (Die Verhältnisse sind genau innezuhalten, damit die Chloroform-Aetherschicht sich auch oben abscheidet!) Nach einer Stunde nimmt man mit der Pipette 20 ccm der klaren Chloroform-Aetherschicht ab, lässt verdunsten, nimmt den trockenen Rückstand mit möglichst wenig Alkohol auf, fügt 3—5 Tropfen Cochenilletinktur und noch soviel Wasser hinzu, dass das Ganze 3—4 ccm ausmacht. Nun titrirt man mit $^1/_{100}$-Normalsalzsäurelösung.

Jeder Cubikcentimeter der letzteren entspricht 0,00289 gr Atropin.

Belladonnaextrakt sollte nicht weniger als 1% Gesammtalkaloïde enthalten, welche aus Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin bestehen können.

Belladonnaextrakt enthält etwa 20% Feuchtigkeit und hinterlässt rund 20% sehr kalireiche Asche.

Anwendung. Belladonnaextrakt ist das am häufigsten benutzte (galenische) Belladonnapräparat und zeigt wesentlich die Wirkung des Atropins, s. dieses. Man benutzt es: äusserlich in Augenwässern, Salben, Pflastern, innerlich in Tropfen und als Zusatz zu Mixturen, ferner in Klystieren und Suppositorien. Die höchste Einzelgabe 0,05 gr und die höchste Tagesgabe 0,2 gr gelten auch für die Klystiere und Suppositorien.

Extractum Calami.

Kalmusextrakt; Extrait d'acore; Extract of sweet-flag; Extract of acorus or of calamus.

2 Theile fein zerschnittene Kalmuswurzel werden mit einem Gemische von 4 Theilen Weingeist und 6 Theilen Wasser 4 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 2 Theilen Weingeist und 3 Theilen Wasser 24 Stunden ebenso behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem dicken Extrakte eingedampft, wobei die sich etwa ausscheidenden harzigen Theile durch Zusatz kleiner Mengen Weingeist wieder in Lösung zu bringen sind.

Kalmusextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Bereitung. Das feingeschnittene oder sehr grob gepulverte und gut gesiebte Kalmusrhizom wird mit der entsprechenden Menge Lösungsmittel die vorgeschriebene Zeit zweimal macerirt; die ausgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, nach dem Absetzen filtrirt, der Weingeist abgezogen und die zurückbleibende Extraktlösung nach der unter *Extr. Absinthii* angegebenen Weise zu einem dicken Extrakte eingedampft. Gegen das Ende der Verdampfung ist unter öfteren Zusätzen von Weingeist sorgfältig zu rühren, um ein von körnigen Ausscheidungen freies, gleichmässiges Extrakt zu erzielen. Die Ausbeute beträgt 18—20%.

Kalmusextrakt soll rothbraun und in Wasser trübe löslich sein.

Extractum Cardui benedicti.

Cardobenediktenextrakt; Extrait de chardon bénit; Extract of blessed thistle.

1 Theil mittelfein zerschnittenes Cardobenediktenkraut wird mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen und 6 Stunden bei 35 bis 40° unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen und 3 Stunden bei 35 bis 40° unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dicken Extrakte eingedampft. Wenn sich gegen Ende des Abdampfens harzartige Theile ausscheiden, so sind dieselben durch nöthigenfalls wiederholten Zusatz von etwas Weingeist wieder in Lösung zu bringen.

Cardobenediktenextrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

Bereitung. Die Vorschrift des Arzneibuchs zur Bereitung dieses Extrakts ist keine rationelle zu nennen, da sie die im Cardobenediktenkraut enthaltene ausserordentlich grosse Menge schwefelsaurer, salpetersaurer, essigsaurer und äpfelsaurer Salze des Kaliums, Calciums und Magnesiums mit in das Extrakt bringt. Diese Salze scheiden sich während der Aufbewahrung krystallinisch im Extrakte ab und machen es körnig und grützlich. Auch wird man selten nach dieser Vorschrift ein braunes, sondern meistens ein schmutzig grünlich-braunes Extrakt erhalten. Die Ausbeute beträgt 25—35 Proc. und darüber.

Das Cardobenediktenextrakt enthält den Bitterstoff der Droge, ferner grosse Mengen von Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumnitrat, Calciumsulfat, essigsaure und äpfelsaure Salze des Calciums und Magnesiums.

Es enthält 22—25% Feuchtigkeit und hinterlässt etwa 20% Asche mit wechselnden Mengen (9—30%) Kaliumcarbonat in der letzteren.

Extractum Cascarillae.

Cascarillextrakt; Extrait de cascarille; Extract of cascarilla.

1 Theil grobgepulverte Cascarillrinde wird mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden abgegossen und zuletzt unter Zusatz einer kleinen Menge verdünnten Weingeistes zu einem dicken Extrakte eingedampft. Cascarillextrakt sei dunkelbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Cascarillrinde enthält verschiedene Mengen extraktiver Stoffe, so dass die Ausbeute zwischen 13—16,5 Proc. schwankt. Um die Rinde gehörig zu erschöpfen, muss man sie grobgepulvert verwenden. Gegen das Ende des Abdampfens wird das Extrakt, in Folge der Ausscheidung von Harztheilen, grützlich, man soll deshalb einige Male etwas Weingeist unterrühren und dann

weiter abdampfen. Dadurch wird die Masse gleichmässiger, indem die Harztheile mit den Extraktivstoffen inniger vermischt werden. Die Vorschrift der 1. Ausgabe der Ph. betonte hier das Abdampfen in porzellanenen Gefässen, weil nämlich die Cascarillrinde sauer reagirende Bestandtheile (sauer reagirendes Harz und etwas Gerbstoff) enthält.

Das Extrakt enthält als wesentliche Bestandtheile den Bitterstoff der Cascarillrinde nebst etwas ätherischem Oel. S. *Cort. Cascarillae* S. 507. Es verliert beim Trocknen 19—33 Proc. Feuchtigkeit. Beim Verbrennen hinterbleiben 14—35 Proc. Asche mit wechselnden Mengen Kaliumcarbonat in der letzteren.

Extractum Chinae aquosum.

Wässeriges Chinaextrakt; kaltbereitetes Chinaextrakt; Extractum Chinae frigide paratum; Extrait liquide de quinquina; Liquid extract of cinchona.

1 Theil grobgepulverte Chinarinde wird mit 10 Theilen Wasser 48 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals ebenso mit 10 Theilen Wasser 48 Stunden behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden auf 2 Theile verdampft, nach dem Erkalten filtrirt, und daraus ein dünnes Extrakt hergestellt.

Wässeriges Chinaextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Vorschrift für dieses, dem Extract. Chinae frigide paratum der Ph. G. I. entsprechende Präparat ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen worden.

Bei der Bereitung vermeide man, die Auszüge mit eisernen, (überhaupt metallenen) Geräthen in Berührung zu bringen, da sich sonst die grün gefärbte Eisenverbindung der Chinagerbsäure bilden würde. Das Eindampfen hat in Porzellanschalen zu erfolgen.

Die Ausbeute beträgt je nach der Beschaffenheit der verwendeten Rinde 10—15 Proc. Das Extrakt enthält neben den Alkaloïden der Chinarinde Chinagerbsäure, Chinaroth, doch geht nur etwa $^1/_3$ der in der Rinde enthaltenen Alkaloïde in das Extrakt über. Dass das Extrakt in Wasser trübe löslich ist, beruht auf der durch den Luftsauerstoff bewirkten theilweisen Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinaroth. (S. *Cortex Chinae* S. 518.)

Da die extrahirte Rinde noch erhebliche Mengen von Chinaalkaloïden enthält, so kann man zur Uebung der Zöglinge versuchen, Chinin aus derselben zu gewinnen.

Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes kann nach der unter Extr. Belladonnae angegebenen Methode von Beckurts erfolgen. Jeder ccm $^1/_{100}$ Normalsalzsäurelösung entspricht 0,00324 gr Chinaalkaloïde.

Zum Nachweise der Identität macht man die titrirte Alkaloïdlösung mit Natronlauge alkalisch, schüttelt die Alkaloïde mit Aether aus und stellt mit dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung die Thalleiochinreaktion an.

Nach Traub enthält Extract. Chinae aquos. durchschnittlich etwa 3,60 Proc. chloroform-ätherlösliche Alkaloïde. Feuchtigkeitsgehalt 21—25 Proc., Aschengehalt 7—8 Proc.

Für die Haltbarkeit dieses Extraktes ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe hinreichend weit eingedampft werde, da zu dünne Extrakte leicht schimmeln.

Extractum Chinae spirituosum.

Weingeistiges Chinaextrakt; Extrait (alcoolique) de quinquina; Extract of cinchona.

1 Theil grobgepulverte Chinarinde wird mit 5 Theilen verdünntem Weingeiste 6 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Theilen verdünntem Weingeiste 3 Tage ebenso behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Weingeistiges Chinaextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Bereitung des weingeistigen Chinaextraktes nach obiger Vorschrift ist eine so einfache, dass kaum noch etwas zur Erläuterung hinzugefügt zu werden braucht.

Die vereinigten Auszüge werden nach 2tägigem Absetzen klar abgegossen, filtrirt, der Weingeist abgezogen und nach der unter Extracta sicca angegebenen Weise zu einem trockenen Extrakte verarbeitet. Das nicht genügend ausgetrocknete Präparat backt sehr leicht zu einer harten Masse zusammen, welches sich nur schwer aus den Flaschen, in welchen es aufbewahrt wird, herausnehmen lässt. Deshalb ist das Extrakt, in dünne Lamellen ausgezogen, mehrere Tage bei 35 bis 45° gut auszutrocknen und dann, in kleinere Stücke zerstossen, in gut verschlossenen Glasflaschen trocken aufzubewahren. Die Ausbeute beträgt 12 bis 15 Proc. Verschreibt der Arzt Extr. Chinae, so ist stets das spirituöse Extrakt zu dispensiren. Wird es zu einer Mixtur verordnet, welche einen Sirup enthält, so ist das Extrakt stets mit diesem anzureiben.

Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes geschieht in der unter Extr. Belladonnae angegebenen Weise. Nur wird man zum Titriren hier zweckmässiger $^1/_{10}$-Normalsalzsäure verwenden. Jeder ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäurelösung entspricht 0,0324 Chinaalkaloïde.

Zum Nachweise der Identität macht man die titrirte Alkaloïdlösung mit Natronlauge alkalisch, schüttelt die Alkaloïde mit Aether aus und stellt mit dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung die Thalleiochinreaktion an.

Wesentliche Bestandtheile dieses Extraktes sind Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinaalkaloïde. Der Gehalt an Gesammtalkaloïden wird mindestens 15 Proc. betragen, er kann aber auf 20 Proc. und darüber ansteigen. Feuchtigkeitsgehalt 4—7 Proc., Aschengehalt 2,2—2,7 Proc.

Extractum Colocynthidis.

Koloquinthenextrakt; Extrait de coloquinte; Extract of colocynth (bitter-apple).

2 Theile grob zerschnittene Koloquinthen mit dem Samen werden mit 15 Theilen verdünntem Weingeiste 6 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von

5 Theilen verdünntem Weingeiste und 5 Theilen Wasser 3 Tage in derselben Weise behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem trockenen Extrakte eingedampft.

Koloquinthenextrakt sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

Darstellung. Das Arzneibuch schreibt im Gegensatze zur Ph. G. II. klar vor, dass das Fruchtfleisch der Koloquinthen mit den in ihm vorhandenen Samen zur Extraktion verwendet werden soll. Das Colocynthin, das drastisch wirkende Glycosid der Koloquinthen, ist in verdünntem Weingeist löslicher als in starkem Weingeist. Daher wird zum Extrahiren verdünnter Weingeist vorgeschrieben. Durch die zweite Extraktion mit noch schwächerem Weingeist werden auch grössere oder geringere Mengen Gummi- und Schleimstoffe (Pektin) in das Extrakt übergeführt und zwar mit der Absicht, dem gleichzeitig ausgezogenen Harze und Colocynthin ein passendes Vehikel zu schaffen, um ein gut eintrocknendes Extrakt zu erlangen. Starker Weingeist würde gleichzeitig das fette Oel (4 Proc.) des Koloquinthenmarkes lösen. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man 2 Tage absetzen, filtrirt und dampft bis zur Sirupsconsistenz ein; nun setzt man ungefähr $^1/_{10}$ der verbrauchten Menge Koloquinthen an Weingeist hinzu und dampft zu einem trockenen Extrakte ein.

Die Ausbeute wird bei Anwendung guter ägyptischer Waare, welche, wie es das Arzneibuch vorschreibt, noch die Samen enthält, 15—20 Proc. betragen. Das Abdestilliren des Weingeistes bei diesem Extrakte empfiehlt sich nur bei Verarbeitung grösserer Mengen, während im anderen Falle das Reinigen der Blase und selbst der Schlange mehr Mühe und Arbeit kostet, als der gewonnene Spiritus werth ist.

Der wirksame Bestandtheil dieses Extraktes ist das Glycosid Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$. Feuchtigkeitsgehalt 0,9—2,8 Proc., Aschengehalt 14—20 Proc.

Anwendung. Das Koloquinthenextrakt ist ein sehr heftiges Drasticum, welches als ein die Darmthätigkeit anregendes Mittel zu 0,005—0,01—0,015 gr ein- bis zweimal täglich in Pillenform gegeben wird. Die stärkste Einzelgabe ist zu 0,05 gr normirt, die Tagesgabe zu 0,2 gr. Es ist vorsichtig, in kleinen gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren.

Extractum Condurango fluidum.

Condurango-Fluidextrakt; Extrait fluide de Condurango; Fluid Extract of Condurango.

Aus 100 Theilen grob gepulverter Condurangorinde und der nöthigen Menge eines Lösungsmittels 1, bestehend aus 10 Theilen Weingeist, 4 Theilen Wasser, 1 Theile Glycerin, sowie der nöthigen Menge eines Lösungsmittels 2, bestehend aus 1 Theile Weingeist und 3 Theilen Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* näher beschriebenen Verfahren II 100 Theile Fluidextrakt dargestellt.

Condurango-Fluidextrakt sei braun.

Die Vorschrift des Arzneibuches liefert einen möglichst vollständigen Auszug der wirksamen Bestandtheile der Condurango-Rinde.

Die Darstellung erfolgt nach dem Verfahren II in der S. 603 erläuterten Weise und zwar ist das angefeuchtete Pulver ziemlich fest in den Perkolator einzupacken. Die Droge ist nach unseren Erfahrungen im Allgemeinen dann

erschöpft, wenn die abtröpfelnde Flüssigkeit etwa das vierfache Gewicht der verwendeten Droge beträgt. Das Verdampfen des weniger concentrirten Auszuges muss gegen das Ende unter fleissigem Umrühren und gelegentlichem Weingeistzusatz erfolgen, damit die Ausscheidung harziger Theile vermieden wird.

Das spez. Gewicht dieses Extraktes schwankt wegen des Glyceringehaltes in ziemlich weiten Grenzen. E. Dieterich fand es zu 1,0385, wir selbst fanden 1,040, den Trockenrückstand giebt Dieterich zu 15,76 Proc. ausserdem 2,14 Proc. Asche an. Wir fanden 19,91 Proc. Rückstand und 1,203 Proc. Asche.

Das Condurango-Fluidextrakt enthält die als Condurangin bezeichneten Bitterstoffe der Condurangorinde als wesentlichen Bestandtheil. Man giebt es innerlich 2 Mal täglich zu 1—2 gr bei Magenkrebs und schweren Magenkatarrhen, äusserlich benutzt man es zu Umschlägen.

Extractum Cubebarum.

Kubebenextrakt; Extrait de cubèbes; Extract of cubebs.

2 Theile grob gepulverte Kubeben werden in einem Gemische von 3 Theilen Aether und 3 Theilen Weingeist 3 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 2 Theilen Aether und 2 Theilen Weingeist in gleicher Weise ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dünnen Extrakte eingedampft.

Kubebenextrakt sei braun, in Wasser nicht löslich. Vor der Abgabe muss dasselbe umgeschüttelt werden.

Die Darstellung des Cubebenextrakts lässt sich am vortheilhaftesten mit Hülfe der Deplacirmethode bewerkstelligen, schon deshalb, weil man hierbei die geringsten Mengen des kostspieligen Lösungsmittels verbraucht. Befolgt man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Methode der Maceration, so sorge man dafür, dass beim Auspressen, Filtriren, Abdampfen etc. in demselben Raume keine Flammen und Feuer brennen. Im Uebrigen ist der Vorschrift nichts Weiteres hinzuzufügen.

Wählt man die Verdrängungsmethode, so durchfeuchtet man 100 Theile grob gepulverte Cubeben mit der genügenden Menge Lösungsmittel (gleiche Theile Aether und Weingeist), ca. 35—50 Theilen, bringt das Gemisch ohne Verzug in einen geeigneten Perkolator (siehe Extracta fluida) oder bei grösseren Mengen in einen Extraktionsapparat für ätherische Extrakte, giesst nach und nach so viel des Lösungsmittels hinzu, bis letzteres abtropft, verschliesst nun den Perkolator unten, giesst noch so viel Lösungsmittel auf, dass dasselbe etwas über den Cubeben steht, verschliesst den Perkolator oben gleichfalls und stellt 3 Tage bei Seite. Nun lässt man unten abtropfen und erschöpft durch Nachgiessen des Lösungsmittels die Cubeben in der unter Extracta fluida angegebenen Weise. Wenn nöthig, wird die Extraktlösung in einem bedeckten Trichter filtrirt, der Aetherweingeist in der bekannten Weise abgezogen und die zurückbleibende Extraktflüssigkeit bis auf 20 Theile eingedampft; hierauf fügt man hinzu 5—10 Theile Aether und fährt vorsichtig und unter Rühren mit dem Eindampfen fort, bis die vorgeschriebene Consistenz erreicht ist; doch hüte man sich, dass die Extraktmasse hierbei nicht übersteigt. Der nachträgliche Aetherzusatz löst die ausgeschiedenen Theile auf und verhindert fernere Ausscheidung. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 Proc.

Die wesentlichen Bestandtheile des Extrakts sind Cubebin, Cubebensäure, Cubebén (Cubebenöl), Cubebenharz und fettes Oel. S. Cubebae S. 553.

Der Werth des Extraktes soll nach Bernatzik auf seinem Gehalt an Cubebensäure beruhen. Da sich beim Stehen etwas Bodensatz bildet, ist das Extrakt vor dem Gebrauche umzuschütteln.

Anwendung. Man giebt das Extrakt zu 0,5—1,0—2,0 mehrmals des Tages in Pillen, Bissen oder in Capsules bei Gonnorrhoe. Wird das Extrakt zu Mixturen verordnet, so muss dasselbe, da es in Wasser ganz unlöslich ist, emulgirt werden. In diesem Falle wird das Extrakt in einem Emulsionsmörser mit der doppelten oder dreifachen Menge Arabischem Gummi durchmischt, und dann nach Zusatz der zweifachen Menge Sirup oder der anderthalbfachen Menge Wasser von der Menge des verwendeten Arabischen Gummi emulgirt.

Extractum Ferri pomatum.

Eisenextrakt; äpfelsaures Eisenextrakt; Extractum Ferri; Extractum Martis ferratum; Extractum Malatis Ferri; Extrait de malate de fer; Extract of malate of iron.

50 Theile reife, saure Aepfel werden in einen Brei verwandelt und ausgepresst. Der Flüssigkeit wird 1 Theil gepulvertes Eisen hinzugesetzt, und die Mischung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 Theile verdünnte Flüssigkeit wird mehrere Tage bei Seite gestellt, filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Eisenextrakt sei grünschwarz, in Wasser klar löslich, von süssem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmacke.

Bereitung. Das Arzneibuch schreibt abweichend von der Pharm. Germ. II. zur Eisenextraktbereitung ausdrücklich vor, reife, saure Aepfel zu verwenden, da unreife Aepfel, obgleich sehr sauer, viel weniger Ausbeute an Saft und mithin auch weniger an Extrakt geben; ausserdem aber würden in das Extrakt weit mehr Pektinstoffe gelangen und infolgedessen ein in Wasser trübe lösliches Präparat resultiren.

Der unveredelte, sogenannte Holzapfel (im reifen Zustande) giebt den sauersten Saft; weniger saure, aber durch einen angenehmen Geschmack ausgezeichnete und ein vorzügliches Extrakt liefernde Sorten sind der Weinapfel, die rothen Stettiner, Rostocker Aepfel, rothe Rambour und Borsdorfer Aepfel.

50 Th. solcher reifer, saurer Aepfel werden in einem steinernen Mörser oder zwischen Walzen aus Holz oder Stein zerkleinert, darauf der Saft ausgepresst. Diesen Saft bringt man sofort in eine Schale aus Porzellan oder Steinzeug, fügt gleichfalls sofort 1 Th. Eisen hinzu und befördert die Auflösung desselben durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Auflösung des Eisens erfolgt unter Entwickelung von Wasserstoff, man wird deshalb die Erwärmung zu Anfang nur eine mässige sein lassen und erst allmählich steigern.

Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung verdünnt man die Flüssigkeit zum Ersatz etwa verdampfter Flüssigkeit mit Wasser bis auf 50 Th., lässt sie darauf 2—3 Tage lang an einem kühlen Orte absetzen und dampft sie in einer Schale aus Porzellan oder Steinzeug zu einem dicken Extrakte ein. — Die Ausbeute beträgt 5—7 Th.

Zu dieser Vorschrift ist Folgendes zu bemerken: Die in dem Safte der Aepfel enthaltene Aepfelsäure löst das Eisen zu Ferromalat. Das Erwärmen des Aepfelsaftes mit dem Eisenpulver ist jedenfalls deswegen vorgeschrieben, um den Eintritt von Gährungen, durch welche sich Milchsäure oder Bernsteinsäure bilden könnten, zu verhindern. Das ursprünglich entstandene Ferromalat geht durch Oxydation an der Luft zum Theil in Ferrimalat über, daher enthält das Eisenextrakt als wesentliche Bestandtheile Ferromalat und Ferrimalat (d. i. äpfelsaures Eisenoxydul und äpfelsaures Eisenoxyd), ausserdem gerbsaures Eisen.

Das Eisenextrakt soll grünschwarz, in Wasser klar löslich, von süssem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmacke sein. Ein scharfer Geschmack würde darauf hindeuten, dass ein solches Extrakt nicht aus Aepfeln, sondern vielleicht aus Vogelbeeren (Sorbus Aucuparia) bereitet wurde, welche wegen ihres Reichthumes an Aepfelsäure wiederholt als Ausgangsmaterial für dieses Extrakt empfohlen wurden.

Beim Auflösen von Eisenextrakt in Wasser hat Mylius einmal das Hinterbleiben eines schwerlöslichen, salzartigen, krystallinischen Rückstandes beobachtet, welcher aus bernsteinsaurem Eisenoxydul bestand. Die Bildung der Bernsteinsäure erfolgte jedenfalls durch Gährung aus der Aepfelsäure. Daher ist auf die leichte und klare Löslichkeit des Extraktes in Wasser von gewöhnlicher Temperatur Gewicht zu legen.

Extractum Filicis.

Farnextrakt; Wurmfarnextrakt; Extrait de fougère mâle; Extract of male fern.

1 Theil grob gepulverte Farnwurzel wird mit 3 Theilen Aether 3 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird der Rückstand nochmals mit 2 Theilen Aether ebenso behandelt und ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und zu einem dünnen, von Aether vollständig befreiten Extrakte eingedampft.

Das umgerührte und mit Glycerin verdünnte Extrakt darf unter dem Mikroskope keine Stärkekörnchen zeigen. Farnextrakt sei grünlich, in Wasser nicht löslich.

Vor der Abgabe muss dasselbe umgeschüttelt werden.

Darstellung. Im October wird das Rhizom von *Aspidium Filix mas* Sw. gesammelt, gereinigt, in Scheiben geschnitten, vorsichtig getrocknet, gröblich oder mittelfein gepulvert und sofort zur Extraktbereitung verwendet. Man stellt dies Extrakt am geeignetsten mit Hülfe der Deplacirmethode her: 100 Theile grob oder mittelfein gepulverter Farnwurzel werden mit ca. 50 Theilen Aether durchfeuchtet und ohne Verzug in einen geeigneten Perkolator (siehe Extracta fluida) oder bei grösseren Mengen in einen unter Extrakte Seite 599 beschriebenen Apparat zur Bereitung ätherischer Extrakte gebracht und im Uebrigen genau so verfahren, wie dies bereits unter Extr Cubebarum angegeben ist. Die Extraktlösung wird nach dem Absetzen in einem bedeckten Trichter filtrirt, der Aether in der Weise abgezogen, dass man den Kolben halbgefüllt in ein Wasserbad von 80° setzt, letzteres durch Nachgiessen von kochendem Wasser auf 50° heiss erhält und bei der Operation mit dem Liebig'schen Kühler kühlt. Die zurückbleibende Extraktlösung wird durch sehr gelindes Erwärmen im Dampfbade vollständig vom Aether befreit und in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt.

Wendet man die Macerationsmethode an, so sei noch zur Vorsicht ermahnt! Die abgepressten ätherischen Flüssigkeiten lässt man dann in gut verschlossenen Gefässen 2 Tage absetzen, giesst vom Bodensatze klar ab, filtrirt und verfährt wie angegeben.

Das Extrakt besteht aus harzigen Stoffen und einem flüchtigen und fetten Oele, die sich beim Aufbewahren mehr oder weniger von einander scheiden, Filixsäure und Filixgerbsäure. Die beim Aufbewahren des Extrakts sich abscheidende grünlich gelbe, pulverige, krystallinische Substanz ist hauptsächlich Filixsäure. Man muss daher das Extrakt vor der Dispensation umrühren.

Prüfung. Das umgerührte und mit Glycerin verdünnte Extrakt darf unter dem Mikroskope keine Stärkekörnchen zeigen. Stärkekörnchen können in das Extrakt gelangen, wenn die Filtration des Auszuges nicht sorgfältig genug erfolgte.

Beistehende Figur zeigt ein mit Stärkekörnern verunreinigtes Filixextrakt.

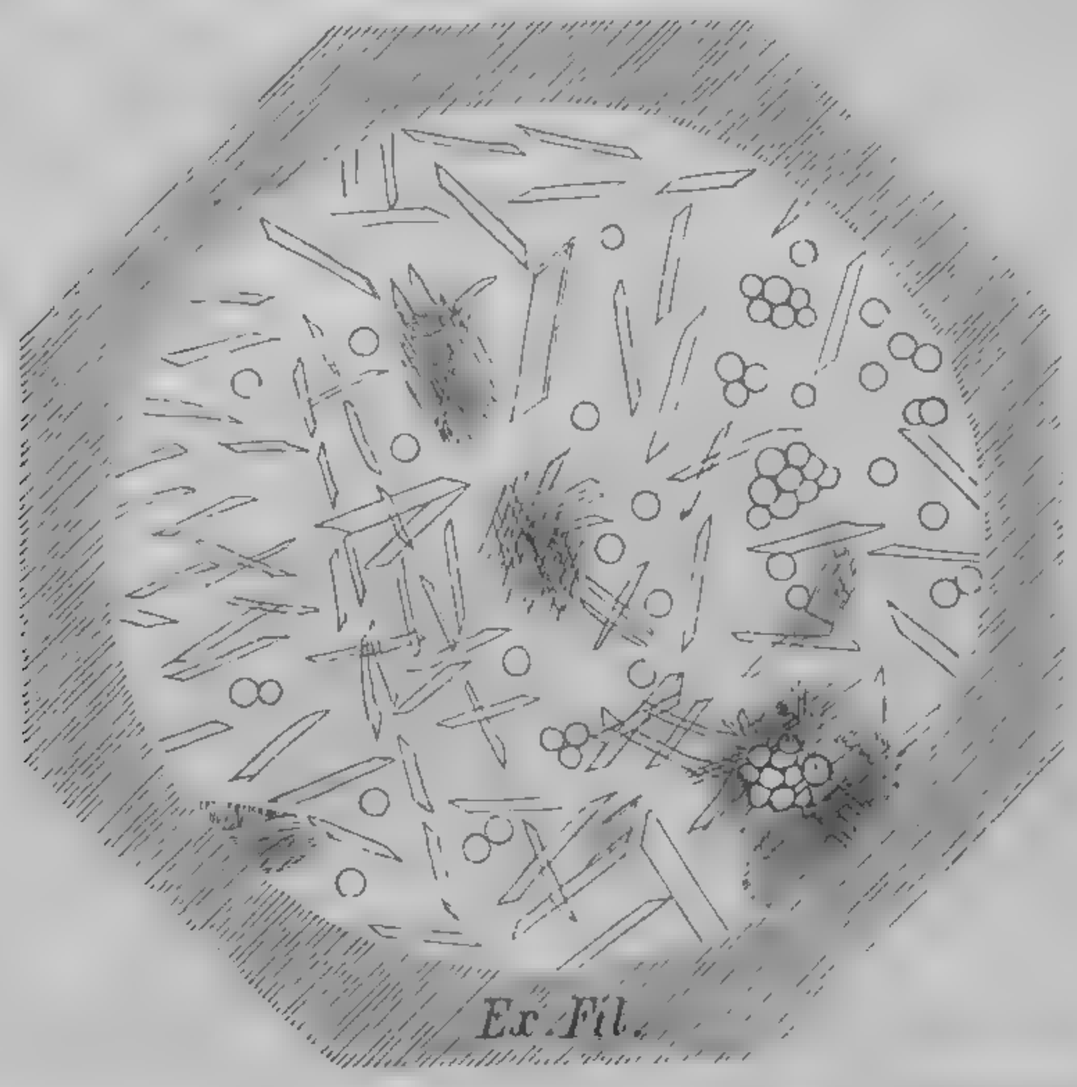


Fig 161. Farnextrakt mit Stärkemehl verunreinigt. Krystalle: Filixsäure. 120-fache Vergr.

Anwendung. Es wird hauptsächlich als Mittel gegen Bandwurm angewendet. Die Dosis des Extr. Filicis, welches am wirksamsten ist, wenn es aus frisch getrockneten Wurzelstöcken bereitet wurde, beträgt 6 bis 10 g pro die. Die gebräuchlichste Form ist die der Kapseln. Von manchen Patienten können aber diese Kapseln beim besten Willen schlechterdings nicht geschluckt werden. In diesem Falle kann man das Präparat auch als Schüttelmixtur geben. Auch wird das Farnextrakt sehr häufig mit einer Abkochung von Granatrinde verabreicht. In beiden Fällen muss es mit etwa der gleichen Menge arabischem Gummi emulgirt werden.

Extractum Frangulae fluidum.

Faulbaum-Fluidextrakt; Extrait fluid de Nerprun (Bourdaine); Fluid Extract of Frangula.

Aus 100 Theilen mittelfein zerschnittener Faulbaumrinde und der nöthigen Menge eines Gemisches, bestehend aus 3 Theilen Weingeist und 7 Theilen Wasser werden nach dem bei *Extracta fluida* angegebenen Verfahren I 100 Theile Fluidextrakt dargestellt.

Faulbaum-Fluidextrakt sei dunkelbraunroth.

Das Faulbaum-Fluidextrakt ist neuerdings an Stelle des concentrirten Faulbaumdecoctes und als Ersatz des Fluidextraktes von Cascara Sagrada sehr in Aufnahme gekommen.

Zu der vom Arzneibuche angegebenen Darstellungsvorschrift ist Folgendes zu bemerken: Nach dem unter *Cortex frangulae* S. 534 Gesagten erscheint es selbstverständlich, dass man auch zur Bereitung des Fluidextraktes nur eine solche Rinde benutzen darf, welche mindestens 1 Jahr lang gelagert hat. Das Zerkleinern der Rinde erfolgt zweckmässiger durch Stossen als durch Schneiden. Zur Erschöpfung der Rinde ist etwa die 8—9fache Menge des Menstruums erforderlich.

Bei dem Eindampfen der verdünnteren Auszüge erfolgt gerade bei diesem Extrakte leicht die Ausscheidung harziger Antheile. Man muss daher das Abdampfen des Auszuges II unter Rühren bewerkstelligen und durch jeweiligen Zusatz kleiner Mengen von Weingeist den Rückstand in die Form eines gleichmässigen, nicht körnigen Sirups bringen.

Bezüglich der Prüfung beschränkt sich das Arzneibuch darauf, eine dunkelbraune Farbe zu verlangen.

	Spez. Gew. bei 15°	Rückstand	Asche
Dieterich fand	1,055	21,82	0,66
Wir fanden	1,03105.	14,65	0,58

Faulbaum-Fluidextrakt dient als mildes aber sicheres Abführmittel, namentlich bei habitueller Verstopfung.

Extr. Frangulae fluid. examaratum, entbittertes Faulbaum-Fluidextrakt: 500 gr Cort. Frangulae und 50 gr Magnes. ust. werden mit 1000 gr Aq. destillat. gleichmässig gemischt, 12 Stunden lang stehen gelassen, darauf im Dampfbade unter Rühren eingetrocknet, wiederum gepulvert und durch ein Sieb geschlagen. Die so entbitterte Faulbaumrinde wird zur Bereitung von 500 gr Fluidextraktes nach Methode I verwendet. (Dieterich.)

Extractum Gentianae.

Enzianextrakt; Extrait de gentiane; Extract of gentian.

1 Theil in Scheiben von 1 bis 2 mm Dicke geschnittene Enzianwurzel wird mit 5 Theilen Wasser 48 Stunden bei 15—20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Theilen Wasser 12 Stunden ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgekocht, abgegossen und bis auf 2 Theile eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Enzianextrakt sei gelbbraun bis rothbraun, in Wasser klar löslich.

Bereitung. 1000 Theile Enzianwurzel, grob zerschnitten und von Pulver sorgfältig befreit, werden mit 5000 Theilen dest. Wasser 12—24 Stunden macerirt, abgepresst und der Rückstand mit 5000 Theilen dest. Wasser noch einmal in derselben Weise behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden ohne Verzug aufgekocht, im Dampfbade zweckmässig bis auf 600 Theile eingedampft, mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt, in der 2—3fachen Menge kalten dest. Wassers gelöst, wieder 2 Tage zum Absetzen bei Seite gestellt, klar abgegossen und filtrirt. Den Bodensatz schüttelt man mit dem doppelten Volumen einer Mischung aus gleichen Theilen Spiritus und Wasser noch einmal an, lässt wieder 12 Stunden stehen, seiht auf einem dichten Tuche ab, presst bei grösseren Mengen aus und filtrirt. Die vereinigten Filtrate dampft man im Dampfbade zu einem dicken Extrakte ein. Sollte es sich wider Erwarten nicht klar in Wasser lösen, wie dies bisweilen der Fall ist, so ist man gezwungen, das vollständig erkaltete Präparat noch einmal in der 3fachen Menge kalten dest. Wassers zu lösen, nach 24stündigem Absetzen zu filtriren und wieder im Dampfbade zur dicken Extraktconsistenz einzudampfen. Die Extraktausbeute beträgt 27—30 Proc.

Enzianextrakt soll gelbbraun bis rothbraun und in Wasser klar löslich sein. Feuchtigkeitsgehalt 17—23 Proc., Aschengehalt 2,2—4,8 Proc.

Nach E. Dieterich ist Enzianwurzel, welche nach dem Ausgraben sofort getrocknet werde, weisslich gelb, nicht röthlich. Erst durch einen Fermentationsprozess erhält sie die bekannte rothe Färbung. Die gelbe Wurzel giebt mehr Extrakt als die rothe.

Extractum Hydrastis fluidum.

Hydrastis-Fluidextrakt; Extrait fluide d'hydraste (de Canada) ou de Sceau d'or; Fluid Extract of Hydrastis; Fluid Extract of golden seal.

Aus 100 Theilen grob gepulverter Hydrastiswurzel und der nöthigen Menge eines Lösungsmittels, bestehend aus 7 Theilen Weingeist und 3 Theilen Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* näher beschriebenen Verfahren I 100 Theile Fluidextrakt dargestellt.

Hydrastis-Fluidextrakt sei dunkelbraun.

Aus Amerika kommen durch Parke, Davis & Co. zwei verschiedene Hydrastis-Fluidextrakte in den Handel. Das eine ist ein spirituöses, nach der United-States-Pharmacopoeia bereitetes und riecht stark narkotisch. Das andere ist ein wässriges Extrakt, welches nicht wie das obenerwähnte spirituöse Extrakt die harzigen Bestandtheile der Droge enthält, und welchem als Conservirungsmittel Glycerin zugesetzt ist. Dieses letztere Präparat dient vorwiegend zur äusseren Anwendung.

Zur Erschöpfung der Hydrastiswurzel bedarf man etwa das 6fache des vom Arzneibuche vorgeschriebenen Menstruums. Bei dem Verdampfen der schwächeren Auszüge entstehen harzige Abscheidungen, welche durch Rühren und jeweiligen Zusatz von Weingeist wieder in Lösung zu bringen sind. Dieses Extrakt enthält als wesentliche Bestandtheile die Alkaloïde der Hydrastiswurzel (Berberin und Hydrastin). Die Abscheidungen, welche sich nach längerer Aufbewahrung bilden, bestehen aus Phytosterin d. i. eine Art Cholesterin (E. Schmidt).

	Spez. Gew. bei 15°	Rückstand	Asche
E. Dieterich fand	0,965	21,60	0,60.
Wir fanden	0,953	16,83	0,319.

Anwendung. Als ein Tonicum, welches besonders die Schleimhäute beeinflusst, bei Dyspepsie, Katarrhen des Magens, der Leber und des Urogenitalsystemes. In der Gynäkologie bei Blutungen als gefässcontrahirendes Mittel.

Extractum Hyoscyami.

Bilsenkrautextrakt; Extrait de jusquiame; Extract of Hyoscyamus; Extract of hen-bane.

20 Theile frisches, in Blüthe stehendes Bilsenkraut werden mit 1 Theile Wasser besprengt, darauf zerstossen und ausgepresst, das gleiche Verfahren wird mit 3 Theilen Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, durchgeseiht, auf 2 Theile eingedampft, und 2 Theile Weingeist zugefügt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und nach 24 Stunden durchgeseiht. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit 1 Theile verdünntem Weingeist in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wiederholt umgeschüttelt. Die nach dem Absetzen klar abgegossene Flüssigkeit wird der früher erhaltenen hinzugefügt, die Mischung filtrirt und zu einem

dicken Extrakte eingedampft. Bilsenkrautextrakt sei grünlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Die **Bereitung** des Bilsenkrautextraktes erfolgt in der nämlichen Weise wie unter *Extr. Belladonnae* S. 614 näher angegeben ist. Bei der Zerkleinerung des frischen Krautes achte man auch hier darauf, dass nicht Tropfen des Kräutersaftes in die Augen spritzen. Die Bereitungszeit fällt in den Juni und Anfang Juli; die Extraktausbeute beträgt 2,5—3 %.

Da es nicht allen Apothekern möglich sein wird, dieses Extrakt selbst darzustellen, so ist dasselbe, auch in Hinsicht auf seinen häufigen Gebrauch, ein recht viel gehandelter Artikel. Man beziehe es grundsätzlich nur aus ganz sicherer Quelle, damit man sicher ist, dass ihm nicht *Extractum Stramonii* beigemengt ist.

Die wesentlichen Bestandtheile des Bilsenkrautextraktes sind die nämlichen mydriatischen Alkaloide: Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, welche auch im Belladonnaextrakt enthalten sind. Feuchtigkeitsgehalt 14—19 Proc. Gehalt an sehr kalireicher Asche 18—23 Proc.

Die Werthbestimmung des Bilsenkrautextraktes erfolgt nach den unter Extr. Belladonnae angegebenen Methoden. 1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäurelösung entspricht 0,00289 Hyoscyamin (bez. Atropin und Hyoscin). Schweissinger fand 0,231 bis 0,245 Proc. Alkaloïde.

Anwendung. Das Bilsenkrautextrakt ist ein Narcoticum, Anodinum, Antispasticum, Antipyreticum und auch Mydriaticum. Man giebt es zu 0,02—0,04—0,06 gr zweistündlich oder zu 0,05—0,075—0,1 gr täglich 3—4mal. Die grösste Einzelgabe ist zu 0,2, die grösste Tagesgabe zu 1,0 gr von dem Arzneibuche normirt worden. Aeusserlich zu Klystieren zu 0,05—0,1—0,15 gr, ebenso in Suppositorien, Augentropfwässern zu 0,5—0,8 gr in 20—30 gr Aq., in Salben zu 0,5—1,0 auf 10 gr Fett.

Extractum Opii.

Opiumextrakt; Extractum thebaicum; Extrait d'opium; Extrait thébaique; Extract of opium.

2 Theile mittelfein gepulvertes Opium werden 24 Stunden mit 10 Theilen Wasser bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen Wasser in gleicher Weise behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, filtrirt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Opiumextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Man löse 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser, vermische die Lösung, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 g einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser und filtrire sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrates behandele man weiter, wie bei Opium angegeben ist. Das Gewicht des erhaltenen Morphins darf nicht weniger als 0,34 g betragen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,15 g. Grösste Tagesgabe 0,5 g.

Bereitung. Bei der Darstellung dieses Extraktes hat man darauf zu achten, dass man nur sorgfältig getrocknetes und grobgepulvertes, vorschriftsmässiges, gutes Opium verwendet und die von dem Arzneibuche angegebenen Mengenverhältnisse genau innehält, vor allen Dingen also nicht mehr Lösungsmittel verwendet, wenn man ein Präparat von gleichmässigem Gehalt und entsprechender Wirkung erzielen will. Eine völlige Erschöpfung des Opiums durch Wasser ist nämlich nicht der Zweck der Vorschrift, wie dies bei den anderen Extraktbereitungen vorausgesetzt wird. Würde man das Opium zum dritten Male mit Wasser ausziehen, so würde man zwar die Extraktausbeute vergrössern, der Werth des Extraktes aber würde geringer werden, weil durch diesen dritten Auszug hauptsächlich indifferente harzige und schleimige Stoffe mit in dasselbe gelangen, also der procentische Gehalt an therapeutisch wirksamen Stoffen, welche durch die beiden ersten Aufgüsse fast völlig extrahirt werden, thatsächlich vermindert würde.

Die Temperatur des aufzugiessenden Wassers und auch diejenige bei der Maceration darf 15 bis 20° nicht übersteigen. Wärmeres Wasser und wärmere Maceration ergeben einerseits sehr schwer zu filtrirende Extraktlösungen, andererseits erniedrigen sie durch grössere Extraktausbeute den therapeutischen Werth des Präparates.

Die kalt bereiteten Extraktlösungen enthalten besonders die Morphinsalze und weniger Narcotin. Sie müssen nach dem Absetzen und der Filtration ohne Verzug unter beständigem Umrühren zu einem trockenen Extrakte eingedampft werden. (Siehe S. 594.)

Die Ausbeute beträgt 45—53 Proc. Der Morphingehalt sollte eigentlich durchschnittlich doppelt so gross sein als im Opium, doch steigt er selten höher als 17—18 Proc.

Eigenschaften. Das trockene Opiumextrakt ist sehr hygroskopisch und ist deshalb vor der Aufbewahrung sorgfältig auszutrocknen und in groben Stücken in gut verschlossenen kleinen Flaschen aufzubewahren. Es ist rothbraun, in Wasser trübe löslich. Der Geschmack der Lösung ist stark bitter. Narcotin ist wegen seiner Schwerlöslichkeit im Extrakt nur in mässigen Mengen vertreten.

Opiumextrakt enthält 2—5 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt etwa 6 Proc. Asche.

Prüfung. Der Gehalt an Morphin soll mindestens 17 Proc. betragen. Man vergleiche über die Gehaltsbestimmung unter *Opium*.

Anwendung. Das Opiumextrakt wird zu 0,005—0,01—0,03—0,06 gr gegeben. Im Klystier zu 0,05—0,1 gr. Das Arzneibuch normirt die grösste Einzelgabe zu 0,15, die grösste Tagesgabe zu 0,5 gr. Man beachte, dass diese Höchstgaben auch für Suppositorien gültig sind, da Opium durch den Darm sehr leicht resorbirt wird.

Extractum Rhei.

Rhabarberextrakt; Extrait de rhubarbe; Extract of rhubarb.

2 Theile grobgepulverte Rhabarberwurzel werden mit einem Gemische von 4 Theilen Weingeist und 6 Theilen Wasser 24 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird mit einem Gemische von 2 Theilen Weingeist und 3 Theilen Wasser ebenso behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Rhabarberextrakt sei gelblichbraun, in Wasser trübe löslich.

Bereitung. Da die Rhabarberwurzel sehr schleimhaltig ist, so bereitet man das Extrakt am besten aus der grobzerschnittenen und gut abgesiebten Wurzel. Die Pressflüssigkeiten stellt man 2 Tage zum Absetzen bei Seite und filtrirt. Es empfiehlt sich, wenn irgend möglich, den Vacuumapparat zum Abdampfen zu verwenden, weil man im Dampfbade meistens ein dunkler gefärbtes Präparat erzielt. Das Rhabarberextrakt ist stark hygroskopisch und muss daher vor der Aufbewahrung sehr sorgfältig ausgetrocknet werden (s. Extracta sicca). Man füllt es am besten in kleine, weithalsige Flaschen, die gut zu verschliessen sind. Die Ausbeute beträgt 36 bis 42 Proc. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 2—5 Proc., beim Verbrennen hinterbleiben 4—5 Proc. Asche.

Rhabarberextrakt in gröberen Stücken ist schwarzbraun, beim Zerreiben dieser Stücke erhält man ein gelblichbraunes Pulver. Es ist in Wasser trübe löslich, auf Zusatz von Ammoniak giebt es eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Salzsäure Chrysophansäure in gelben Flocken gefällt wird.

Die wesentlichen Bestandtheile des Rhabarberextraktes sind Chrysophansäure, die harzartigen Bestandtheile des Rhabarbers, Rheumgerbsäure, nicht dagegen die Stärke und der Schleim.

Extractum Rhei compositum.

Zusammengesetztes Rhabarberextrakt; Extractum catholicum s. panchymagogum; Extrait catholique ou panchymagogue; Compound Extract of rhubarb.

6 Theile Rhabarberextrakt, 2 Theile Aloëextrakt, 1 Theil Jalapenharz, 4 Theile medicinische Seife werden fein zerrieben und gemischt. Zusammengesetztes Rhabarberextrakt sei schwärzlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Während Pharm. Germ. II., um eine Auflösung des Jalapenharzes und eine innigere Mischung der einzelnen Bestandtheile zu erzielen, die zusammengeriebenen Substanzen mit verdünntem Weingeist befeuchten und im Dampfbade zu einem trockenen Extrakte eindampfen liess, schreibt das Arzneibuch nur eine innige Mischung der trockenen Substanzen vor. Die einzelnen Bestandtheile sind zunächst für sich scharf zu trocknen, einzeln zu pulvern und dann zu mischen; auch empfiehlt es sich, um ein gleichmässiges Pulver zu erhalten, die Mischung noch einmal durch ein geeignetes Sieb zu schlagen. Das zusammengesetzte Rhabarberextrakt ist sehr hygroskopisch und deshalb in gut verschlossenen, nicht zu grossen Gläsern aufzubewahren.

Eigenschaften. Es soll schwärzlichbraun und in Wasser trübe löslich sein; die Farbe des frischbereiteten Extraktes spielt aber mehr in's Graue, erst bei längerer Aufbewahrung färbt es sich in Folge Aufnahme von Feuchtigkeit dunkler.

Extractum Secalis cornuti.

Mutterkornextrakt; Ergotinum; Extractum Fungi secalis; Extractum haemostaticum (Bonjeani); Extrait d'ergot; Extrait de seigle ergoté; Extract of ergot.

2 Theile grob gepulvertes Mutterkorn werden mit 4 Theilen Wasser 6 Stunden bei 15—20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals

in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt, durchgeseiht und bis auf 1 Theil eingedampft. Dieser eingeengte Auszug, mit 1 Theile verdünntem Weingeiste gemischt, wird unter öfterem Schütteln 3 Tage stehen gelassen, dann filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Mutterkornextrakt sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Die vom Arzneibuche aufgenommene Vorschrift lehnt sich an die von Bonjean (1842) gegebene an, deren Princip darin beruht, dass das Mutterkorn mit Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft und in diesem concentrirten Zustande durch Versetzen mit Weingeist gereinigt wird. Auch die Pharm. Germ. II. hatte die Bonjean'sche Vorschrift zum Ausgangspunkte für ihr Extr. Secalis cornuti genommen, aber sie liess den Auszug nach der Reinigung mit Weingeist zum dicken Extrakt eindampfen und dieses letztere nochmals mit Weingeist auskneten. Diese letzte Behandlung mit Weingeist ist vom Arzneibuch fallen gelassen worden, jedenfalls weil Kobert, der zur Zeit beste Kenner des Mutterkorns, sich dahin aussprach, dass gerade durch diese Behandlung wirksame Bestandtheile des Mutterkorns herausgewaschen werden und auf diese Weise verloren gehen. Im Uebrigen gründet sich die Vorschrift des Arzneibuches nicht sowohl auf theoretische Ueberlegungen als auf praktische Erfahrungen. Man weiss, dass dem Mutterkorn durch Ausziehen mit Wasser eine Reihe wirksamer Bestandtheile entzogen werden, deren Kenntniss gegenwärtig eine noch höchst lückenhafte ist. Daher lässt die gegebene Vorschrift das Mutterkorn mit Wasser ausziehen. Die concentrirten Auszüge werden später mit Weingeist versetzt, um gewisse, durch Alkohol fällbare Antheile des Extraktes, z. B. unorganische Salze und das sog. Scleromucin aus diesem zu entfernen.

Welche Bestandtheile des Mutterkorns in dem Mutterkornextrakte enthalten sind, lässt sich um so weniger scharf angeben, als, wie bereits bemerkt, in dieser Beziehung schon für das Mutterkorn selbst noch viel aufzuklären ist, geschweige denn für das leicht zersetzliche Extrakt desselben. So viel indessen kann man, ohne einen gröberen Irrthum zu begehen, annehmen, dass das Mutterkornextrakt des Arzneibuches als wesentliche Bestandtheile die Alkaloide des Mutterkorns (Cornutin), ferner Ergotinsäure und vielleicht auch in kleineren Mengen Sphacelinsäure enthalten wird. Vergl. hierüber unter *Secale cornutum*.

Bei der Darstellung des Mutterkornextraktes halte man sich gegenwärtig, dass Auszüge des Mutterkorns ungemein leicht dem Verderben bez. der Veränderung unterliegen. Man wird also zweckmässig den ersten Auszug in den späten Abendstunden ansetzen, möglichst häufig umschütteln, am nächsten Morgen zum ersten Male abpressen, so dass man gegen Mittag das zweite Mal abpressen und sofort mit dem Abdampfen beginnen kann. Als Ansatzgefässe benutze man Flaschen, zum Abdampfen Porzellanschalen. Die Ausbeute beträgt 15—18 Proc.

Das Mutterkornextrakt kann als ein Ersatz des Mutterkorns, soweit dessen wehentreibende Wirkung in Betracht kommt, nicht angesehen werden. Man giebt es innerlich oder subcutan gegen Blutungen innerer Organe. Die Wirksamkeit des Extraktes nimmt übrigens im Verlaufe der Aufbewahrung ab.

Mutterkornextrakt enthält 16—24 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 8—11 Proc. kalireiche Asche.

Ueber die Wirksamkeit der nach nicht publicirten Vorschriften als Specialitäten fabricirten Mutterkornextrakte: Ergotin-Bombelon, Ergotin-Denzel u. s. w. sind die Meinungen noch nicht genügend geklärt.

Extractum Secalis cornuti fluidum.

Mutterkorn-Fluidextrakt; Extrait fluide de seigle ergoté; Fluid Extract of ergot.

Aus 100 Theilen grob gepulvertem Mutterkorn, 6 Theilen verdünnter Salzsäure, bestehend aus 2,4 Theilen Salzsäure und 3,6 Theilen Wasser und der nöthigen Menge eines Gemisches, bestehend aus 2 Theilen Weingeist und 8 Theilen Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* angegebenen Verfahren I 100 Theile Fluidextrakt in der Weise dargestellt, dass dem zweiten Auszuge vor dem Abdampfen die verdünnte Salzsäure hinzugefügt wird.

Mutterkornfluidextrakt sei rothbraun und klar.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Fluidextraktes ist augenscheinlich derjenigen der United-States-Pharmakopoeia nachgebildet. Um bezüglich der Darstellung keinen Zweifel zu lassen, sei die Bereitungsweise nochmals wiedergegeben:

Man feuchtet 100 Th. grobgepulvertes Mutterkorn mit dem vorgeschriebenen Menstruum aus 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser an, bringt die Mischung in den Perkolator und sammelt unter Benutzung des Menstruums der oben angegebenen Zusammensetzung zunächst 85 Th. Perkolat, welche man bei Seite stellt. Dann wird die Droge mit dem nämlichen Menstruum erschöpft und so ein dünneres Perkolat No. II erzielt. **Diesem letzteren setzt man vor dem Eindampfen die vorgeschriebene Salzsäuremischung hinzu und verfährt sonst nach dem Verfahren I.**

Die Salzsäure ist also nicht etwa dem Mutterkornpulver direkt zuzusetzen. Der Zweck des Salzsäurezusatzes ist augenscheinlich, Veränderungen des Auszuges zu verhindern, vielleicht auch die Ausscheidung schwer löslicher Salze der wirksamen Basen des Mutterkornes (Cornutin etc.) zu verhindern. Auf welchen theoretischen Ueberlegungen dieser Salzsäurezusatz beruht, und ob derselbe geeignet ist, den beabsichtigten Zweck zu erreichen, muss für den Augenblick dahingestellt bleiben. Vergl. auch unter Extr. Secalis cornuti und unter Secale cornutum.

Bei sorgfältiger Arbeit wird man zur völligen Erschöpfung der Droge etwa die $4\frac{1}{2}$fache Menge an Menstruum verbrauchen.

Bezüglich der Eigenschaften fordert das Arzneibuch nur „Mutterkorn-Fluidextrakt sei rothbraun und klar“.

	Spez. Gew. bei 15°	Trockenrückstand	Asche
E. Dieterich fand:	1,0525	18,02%	2,28%
Wir fanden:	1,0352	13,24 „	2,10 „

Extractum Strychni.

Brechnussextrakt; weingeistiges Krähenaugenextrakt; Strychnosextrakt; Extractum nucum vomicarum spirituosum; Extractum nucis vomicae; Extrait de noix vomique; Extract of nux vomica.

10 Theile grob gepulverte Brechnuss werden bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme mit 20 Theilen verdünntem Weingeiste 24 Stunden unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 15 Theilen verdünntem Weingeiste in derselben Weise behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, mehrere Tage bei Seite gestellt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Brechnussextrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Bei der Herstellung des Brechnussextraktes nach Vorschrift des Arzneibuches hat man vor allen Dingen darauf zu achten, dass man die Digestionswärme von 40° nicht überschreitet, und ebenso, dass man die Rückstände nicht zu stark presst, weil sonst sehr leicht zu viel fettes Oel in das Extrakt gelangt, wodurch es ausserordentlich schwer trocken wird. Die vereinigten Auszüge lässt man 2 Tage absetzen, filtrirt und dampft das Filtrat, wie unter Extracta sicca angegeben, zu einem trockenen Extrakte ein. Dasselbe ist sehr sorgfältig auszutrocknen und in kleinen, gut verschlossenen Flaschen vorsichtig aufzubewahren.

Will man das Extrakt frei von fettem Oel erhalten, so extrahirt man die gepulverten Brechnüsse vorher mit gleichen Theilen Benzin 2 Tage (in welchem letzteren die Strychnosalkaloïde unlöslich sind), presst stark ab und breitet den gepulverten Presskuchen zum Verdunsten des Benzins auf Horden aus. Das aus so entfetteten Strychnossamen hergestellte Extrakt ist nur wenig hygroskopisch und hält sich vorzüglich, hat aber eine etwas hellere Farbe wie das offizinelle.

Eigenschaften. Das Brechnussextrakt soll braun und in Wasser trübe löslich sein. Es enthält 0,5—2 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 2,5—3,5 Proc. Asche.

Prüfung. Bei der Gehaltsbestimmung des Strychnosextraktes verfährt man in derselben Weise, wie dies unter Extract. Belladonnae angegeben worden ist. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entspricht = 0,0364 gr Strychnosalkaloïde (Strychnin + Brucin), wenn man von der Annahme ausgeht, dass Strychnin (Mol.-Gew. = 334) und Brucin (Mol.-Gew. = 394) etwa zu gleichen Theilen in dem Extrakte vorhanden sind. Das Brechnussextrakt enthält 15—19 Proc. Gesammt-Alkaloïde.

Die Identität des Extraktes stellt man in der Weise fest, dass man die titrirte Lösung mit Natronlauge alkalisch macht, hierauf mit Aether ausschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung nimmt man mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser auf und versetzt mit Kaliumdichromatlösung: Es scheiden sich rothgelbe Kryställchen ab, welche, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vorübergehend blauviolette Färbung annehmen.

Das *Extractum Strychni* des Arzneibuches ist erheblich reicher an Alkaloïden als das früher officinelle *Extractum Strychni aquosum;* beide Extrakte dürfen daher nicht für einander substituirt werden.

Extractum Taraxaci.

Löwenzahnextrakt; Extrait de pissenlit; Extract of dandelion.

1 Theil im Frühjahre gesammelter und getrockneter, mittelfein zerschnittener Löwenzahn wird mit 5 Theilen Wasser 48 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen Wasser 12 Stunden ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgekocht, abgegossen und im Wasserbade bis auf 2 Theile eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verdünnt, und die filtrirte Flüssigkeit zu einem dicken Extrakte eingedampft. Löwenzahnextrakt sei braun, in Wasser klar löslich.

Bereitung. 1000 Theile der im Frühjahr gesammelten, getrockneten und mittelfein geschnittenen Wurzeln mit dem Kraut werden in obiger Weise behandelt. Die Pressflüssigkeiten werden ohne Verzug aufgekocht, im Dampfbade bis auf 400 Theile eingedampft und nun in derselben Weise behandelt, wie dies bereits unter Extr. Cardui benedicti angegeben ist. Niemals lasse man die Extraktflüssigkeiten längere Zeit stehen, weil sie in Folge des Zuckergehaltes sehr leicht in Gährung übergehen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 22 Proc.

Ein genau nach Vorschrift der Ph. hergestelltes Löwenzahnextrakt wird nach längerer Aufbewahrung körnig in Folge von Salzausscheidungen im Extrakt und löst sich dann im Wasser nicht mehr klar.

Es soll braun und im Wasser klar löslich sein. Es enthält 18—20 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 10—20 Proc. Asche.

Extractum Trifolii fibrini.

Bitterkleeextrakt; Fieberkleeextrakt; Extrait de trèfle d'eau; Extract of marsh-trefoil.

1 Theil mittelfein zerschnittener Bitterklee wird mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen, 6 Stunden bei 35 bis 40° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen, und der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen siedendem Wasser 3 Stunden in derselben Weise behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, klar abgegossen und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Bitterkleeextrakt sei schwarzbraun, in Wasser klar löslich.

Ein nach dieser Vorschrift hergestelltes Bitterkleeextrakt wird sich selten vollständig klar in Wasser lösen, namentlich nach längerer Aufbewahrung. Die Extraktausbeute beträgt ungefähr 30 Proc.

Bitterkleeextrakt soll schwarzbraun und in Wasser klar löslich sein. Es enthält 15—16 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 11—15 Proc. kalireiche Asche.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Zuckerhaltiges Ferrocarbonat; Zuckerhaltiges kohlensaures Eisen; Carbonat de fer sucré; Sugary carbonate of iron.

5 Theile Ferrosulfat werden in 20 Theilen siedendem Wasser gelöst und in eine geräumige Flasche filtrirt, welche eine klare Lösung von 3,5 Theilen Natriumbicarbonat in 50 Theilen lauwarmem Wasser enthält. Nachdem man den Inhalt der Flasche vorsichtig gemischt hat, füllt man dieselbe mit heissem Wasser, verschliesst lose und stellt bei Seite. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Hebers abgezogen, und die Flasche wieder mit heissem Wasser angefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch

Baryumnitrat kaum noch getrübt wird. Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, welche 1 Theil fein gepulverten Milchzucker und 3 Theile mittelfein gepulverten Zucker enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockne, zerreibt sie zu Pulver und mischt demselben noch so viel gut ausgetrocknetes Zuckerpulver zu, dass das Gewicht 10 Theile beträgt.

Ein grünlichgraues, mittelfeines Pulver, süss und schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Theilen 9,5 bis 10 Theile Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer grünlich gelben Flüssigkeit löslich. Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanidlösung als mit Kaliumferricyanidlösung einen blauen Niederschlag. Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1=50) darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden. — 1 g werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme eine halbe Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Geschichtliches. Die Vorschrift des Arzneibuches ist unter Vereinfachung der Gewichtsverhältnisse, sonst aber unverändert, aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen worden.

Theoretisches. Versetzt man die wässerige Lösung eines Ferrosalzes, z. B. von Ferrosulfat, mit wässerigen Lösungen von Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, so erhält man einen Niederschlag von Ferrocarbonat. 1 Mol. Ferrosulfat setzt sich mit 1 Mol. Natriumcarbonat glatt zu Natriumsulfat und Ferrocarbonat um:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{Fe\,SO_4} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2\,CO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2\,SO_4} + \underset{\text{Ferrocarbonat.}}{Fe\,CO_3}$$

1 Mol. Ferrosulfat giebt mit 2 Mol. Natriumbicarbonat = Natriumsulfat, Ferrocarbonat unter Entweichen von Kohlensäure und Abspaltung von Wasser:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{Fe\,SO_4} + \underset{\text{Natriumbicarbonat.}}{2\,[Na\,HCO_3]} = H_2O + CO_2 + Na_2\,SO_4 + Fe\,CO_3$$

Ferrocarbonat ist in reinem Zustande ein weisser Niederschlag. Es besitzt indessen eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren, nimmt z. B. mit grosser Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft auf und geht, da ein Eisenoxycarbonat unter diesen Umständen nicht existenzfähig ist, unter Abspaltung von Kohlensäure in braunrothes Eisenhydroxyd über:

$$2\,Fe\,CO_3 + O + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Aus diesem Grunde muss bei der Darstellung des zuckerhaltigen Ferrocarbonates die Einwirkung des Luftsauerstoffes nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Das Arzneibuch beabsichtigt dies dadurch, dass zum Auflösen des Ferrosulfates siedendes, zum Auflösen des Natriumbicarbonates lauwarmes, also von Luft völlig bez. zum grössten Theile befreites Wasser benutzt wird. Dadurch, dass man

Natriumbicarbonat zur Umsetzung verwendet, wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt, welche die Luft aus dem Fällungsgefässe verdrängt. Das Abhalten von Luft bezweckt endlich das Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser und die Vorschrift, die Gefässe während des Auswaschens stets gefüllt zu halten.

Durch das Vermischen des Ferrocarbonates mit Zucker erreicht man, dass das Ferrocarbonat gegen den Sauerstoff der Luft erheblich widerstandsfähiger wird, d. h. dass es sich nun nicht mehr so leicht oxydirt. In welcher Weise diese Wirkung des Zuckers zu denken ist, dafür ist noch keine hinreichende Erklärung gegeben worden. Die übliche Redensart: „der Zucker wirkt reducirend“ umschreibt die Thatsache, erklärt sie aber nicht.

Darstellung. Das zu verwendende Wasser muss ausgekocht, also von Luft befreit sein, weil, wie schon erwähnt, das Ferrocarbonat begierig Sauerstoff aufnimmt und dann im feuchten Zustande theilweise in Ferrihydroxyd übergeht; es kommt aber hier hauptsächlich darauf an, dass das Präparat so viel als möglich Ferrocarbonat enthält. 5 Th. Ferrosulfat werden in 20 Th. kochend heissem Wasser gelöst und in eine entsprechend grosse Flasche filtrirt, welche eine lauwarme Lösung von Natriumbicarbonat in 50 Th. ausgekochtem und auf circa 50° abgekühltem dest. Wasser enthält. Es entsteht unter Entweichen von CO_2 ein grauweisser Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, welcher sich allmählich wahrscheinlich durch Oxydation graugrün färbt. Man schliesst nun die Flasche und mischt den Inhalt durch vorsichtiges Bewegen der Flasche; niemals aber darf man die Mischung durch kräftiges Schütteln bewirken, weil man sonst Gefahr läuft, dass die zu stürmisch entweichende Kohlensäure den Inhalt theilweise aus der Flasche schleudert. Auch achte man darauf, dass man die Flasche, in welcher man die Fällung vornehmen will, nicht zu klein wählt; zur Herstellung von beispielsweise 100 gr zuckerhaltigem Ferrocarbonat gebraucht man eine $1\,^1/_2$-Literflasche, zur Herstellung von 500 gr eine 6-Literflasche. Nun füllt man die Flasche bis an den Hals mit heissem Wasser, verschliesst lose und stellt zum Absetzen bei Seite. Das Auswaschen ist möglichst zu beschleunigen, überhaupt wenn irgend möglich die Arbeit an einem Tage fertig zu stellen. Sobald also die Mischung sich klar abgesetzt hat, zieht man die über dem Niederschlage stehende noch warme Flüssigkeit mit Hülfe eines Anblasehebers so weit als möglich ab und füllt die Flasche wieder mit ausgekochtem und dann wieder auf 50° abgekühltem dest. Wasser. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitratlösung kaum noch getrübt wird, also nur noch Spuren von schwefelsaurem Natrium enthält. Es empfiehlt sich, den Niederschlag nicht mit heissem Wasser (circa 90—98°), wie das Arzneibuch angiebt, sondern mit ausgekochtem und bis auf 50° wieder abgekühltem Wasser auszuwaschen, weil man nur in letzterem Falle ein grünlichgraues Präparat erzielt, während ein mit heissem Wasser (90—98°) ausgewaschener Niederschlag meistens ein rein graues Präparat liefert.

Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man ohne Verzug in eine tarirte Porzellanschale, welche 1 Theil fein gepulverten Milchzucker und 3 Theile gepulverten Zucker enthält, wäscht sofort die Flasche mit ca. 2,5 Theilen Weingeist nach, bringt auch dieses Gemisch in die Schale und verdampft nun die Mischung im Dampfbade unter gelegentlichem Umrühren zur Trockne.

Dieser Weingeistzusatz erfüllt einen doppelten Zweck: erstens kann mit Hülfe desselben der Niederschlag möglichst vollständig aus der Flasche entfernt werden, ohne dass das Eindampfen durch eine grössere Flüssigkeitsmenge wesentlich verzögert wird, und zweitens verhindert er beim Verdampfen das Hinzutreten des Sauerstoffs.

Das frisch gefällte Ferrocarbonat ist weisslichgrau, wird dann hellgrau und allmählich durch Sauerstoffaufnahme dunkelgrau; beim Eindampfen mit Zucker wird es grünlichgrau.

Ein graubraunes also stark oxydirtes Präparat ist unter allen Umständen zu verwerfen.

Eigenschaften. Das zuckerhaltige Ferrocarbonat bildet ein grünlichgraues mittelfeines Pulver, süss und schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Th. soll es 9,5 bis 10 Th. Eisen enthalten. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, welche neben Zucker Eisenchlorür und mehr oder weniger Eisenchlorid enthält, löslich.

Diese salzsaure Lösung giebt nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit Kaliumferrocyanidlösung als auch mit Kaliumferricyanidlösung blaue Niederschläge, ein Beweis dafür, dass die Lösung Eisenoxydsalz und Eisenoxydulsalz enthält.

Prüfung. Man übergiesse 0,2 gr des Präparates mit 1—2 ccm Wasser, füge 4—5 Tropfen Salzsäure hinzu und fülle nach erfolgter Auflösung mit Wasser bis zu 10 ccm auf. Diese Lösung darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden. Eine zu starke Trübung (von Baryumsulfat) würde einen zu starken Gehalt an Natriumsulfat anzeigen und auf mangelhaftes Auswaschen schliessen lassen. Die Warnung, nicht zu viel Salzsäure zuzufügen, ist zu beachten, weil aus Baryumnitratlösung schon durch conc. Salzsäure allein Baryumnitrat unlöslich abgeschieden wird.

Bestimmung des Eisengehaltes. Man bringe in ein langhalsiges Kölbchen 1 gr zuckerhaltiges Ferrocarbonat, übergiesse es mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und unterstütze die Auflösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Um zu vermeiden, dass durch die eintretende Gasentwickelung Theile der Flüssigkeit herausgespritzt werden, pflegt man das Kölbchen schräg (in einem Winkel von 30—35°) zu stellen. Die Lösung enthält nun neben einem Ueberschuss freier Schwefelsäure Ferrosulfat.

$$Fe\,CO_3 + H_2\,SO_4 = H_2\,O + CO_2 + Fe\,SO_4.$$

Zu der erkalteten Lösung lässt man so lange Kaliumpermanganatlösung hinzufliessen, bis eine wenige Sekunden beständige Röthung[1]) sich zeigt. Hierauf giesst man die Flüssigkeit, welche jetzt Ferrisulfat enthält:

$$10\,[Fe\,SO_4] + 2\,Mn\,O_4\,K + 8\,H_2\,SO_4 = 5\,[Fe_2\,(SO_4)_3] + 2\,Mn\,SO_4 + K_2\,SO_4 + 8\,H_2\,O$$

in ein 100—150 ccm fassendes Glas mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen, spült das Kölbchen gut nach, fügt zu dem Inhalt der Flasche 1 gr Kaliumjodid, setzt den Stopfen auf und fixirt diesen mit einem Bindfaden. Nach dem Umschütteln setzt man die Flasche in ein Gefäss mit Wasser ein, erhitzt sie in diesem ½ Stunde lang auf 40° und lässt alsdann erkalten. Nachdem dies geschehen, lüftet man den Stopfen, spült diesen, sowie den Flaschenhals gut nach und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, von welcher 17—17.8 ccm verbraucht werden sollen.

Der Vorgang ist folgender: Durch das Auflösen in verd. Schwefelsäure wird das Ferrocarbonat in Ferrosulfat verwandelt und dieses durch das Kaliumpermanganat in Ferrisulfat übergeführt. Von dem Kaliumpermanganat ist ein kleiner Ueberschuss hinzuzufügen, der indess durch den vorhandenen Zucker wieder reduzirt wird.

Ferrisulfat und Kaliumjodid wirken in folgender Weise auf einander ein:

$$\underbrace{Fe_2\,(SO_4)_3}_{400} + 2\,K\,J = K_2\,SO_4 + 2\,Fe\,SO_4 + \underbrace{J_2}_{254}$$

d. h. für 254 Th. Jod, welche in Freiheit gesetzt werden, müssen vorher 400 Th. Ferrisulfat vorhanden gewesen sein. In diesen 400 Th. Ferrisulfat stecken 112 Th. (2 Fe = 2 × 56) metallisches Eisen. Daher zeigen 127 Th. Jod bei dieser Titrirung = 56 Th. metall. Eisen an oder 0.0127 gr Jod (d. h. die durch 1 ccm Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge) = 0.0056 gr metall. Eisen.

Daher entsprechen den 17—17.8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat:

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952 \text{ gr Fe}$$
$$17{,}8 \times 0{,}0056 = 0{,}09968 \text{ gr Fe.}$$

Da diese Mengen Fe in 1 gr des Präparates enthalten sind, so ergiebt sich daraus ein Gehalt von 9,52—9,968 Proc. Fe.

---

[1]) Bei dem Zusetzen des Kaliumjodides muss die Flüssigkeit wieder farblos sein.

Aufbewahrung. Zuckerhaltiges Eisencarbonat muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Einwirkung von Sonnenlicht ist nicht nur nicht schädlich, sondern eher nützlich. Braun gewordene Präparate, welche auch mit Salzsäure nur wenig aufbrausen, sind zu verwerfen.

Anwendung. Als mildes, nicht unangenehm schmeckendes Eisenpräparat in Pulvern und Pastillen. Es wird namentlich von solchen Aerzten verordnet, welche an die leichtere Resorption der Eisenoxydulsalze glauben.

Ferrum citricum oxydatum.

Eisencitrat; Citronensaures Eisenoxyd; Ferricitrat; Citrate de fer; Citrate ferrique; Citrate of iron.

25 Theile Eisenchloridlösung werden mit 100 Theilen Wasser gemischt und in ein Gemenge von 25 Theilen Ammoniakflüssigkeit und 75 Theilen Wasser eingegossen. Ein kleiner Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit muss vorhanden sein.

Der hierauf erhaltene Niederschlag wird zunächst durch vorsichtiges Abgiessen, dann auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in eine Lösung von 9 Theilen Citronensäure in 35 Theilen Wasser eingetragen und bei gewöhnlicher oder einer 50° nicht übersteigenden Wärme bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen gelassen.

Die auf diese Weise erzielte Lösung wird filtrirt, das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Wärme bis zu Sirupsdicke eingedampft und bei derselben Wärme, auf Glasplatten ausgestrichen, getrocknet.

Dünne, durchscheinende Blättchen von rubinrother Farbe, schwachem Eisengeschmacke, beim Erhitzen unter Entwickelung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd verkohlend, in 100 Theilen 19 bis 20 Theile Eisen enthaltend. Eisencitrat ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich; die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier.

Die wässerige Lösung (1 = 10) giebt mit Kaliumferrocyanidlösung einen tiefblauen Niederschlag, mit überschüssiger Kalilauge einen gelbrothen Niederschlag, sowie ein Filtrat, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchloridlösung in der Siedehitze allmählich eine weisse, krystallinische Ausscheidung liefert. Eine Lösung von Eisencitrat in Wasser (1 = 10) werde durch Silbernitratlösung, nach Zusatz von Salpetersäure, nur opalisirend getrübt und gebe mit Kaliumferricyanidlösung keine Veränderung oder höchstens eine blaugrüne Färbung, liefere ferner nach Ausfällung des Eisens mit über-

schüssiger Kalilauge ein Filtrat, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure bei längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung nicht bilde. Eisencitrat gebe beim Glühen einen Rückstand, welcher feuchtes rothes Lackmuspapier nicht bläut.

0,5 Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst, und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Geschichtliches. Das Ferricitrat wurde etwa 1840 in Frankreich als mildes Eisenpräparat eingeführt, später in Pharm. Germ. I. aufgenommen, aus Pharm. Germ. II. weggelassen. Das Arzneibuch hat es wiederum aufgenommen.

Theoretisches. Die Bereitung des Ferricitrates nach der Vorschrift des Arzneibuches beruht darauf, dass aus einer verdünnten Auflösung von Ferrichlorid durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur normales Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$ gefällt wird:

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + \underset{\text{Ammoniakflüssigkeit.}}{3\,NH_4.OH} = 3\,NH_4Cl + Fe(OH)_3$$

Das erhaltene Ferrihydroxyd wird unverzüglich ausgewaschen und noch feucht mit einer conc. Citronensäurelösung zusammengebracht, in welcher es sich unter Bildung von Ferricitrat auflöst:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{\begin{matrix}CH_2-COOH\\ |\\ C(OH)-COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{matrix}} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{\begin{matrix}HO\\ HO\\ HO\end{matrix}} \rightarrow Fe = 3\,H_2O + \underset{\text{Ferricitrat.}}{\begin{matrix}CH_2-COO\\ |\\ C(OH)-COO\\ |\\ CH_2-COO\end{matrix}} \rightarrow Fe$$

Nur das normale Ferrihydroxyd löst sich ziemlich leicht in Citronensäure; man hat daher alle Bedingungen auszuschliessen, welche die Bildung von wasserärmeren Eisenhydroxyden veranlassen können. Man hat also zu vermeiden: Fällung in conc. Lösungen, Auffallen von Sonnenlicht auf den Niederschlag, lange Dauer des Auswaschens, warmes Wasser beim Auswaschen, Erhitzen des Ferrihydroxydes mit der Citronensäurelösung über eine bestimmte Temperatur hinaus.

Darstellung. Der eingehenden Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen. Es ist wesentlich, dass man die wie vorgeschrieben verdünnte Eisenchloridlösung in die verdünnte Ammoniakflüssigkeit einträgt. Das umgekehrte Verfahren könnte zur Bildung von basischen Eisenchloriden Veranlassung geben. Um die Bildung der letzteren zu vermeiden, muss zu Ende der Fällung ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sein, d. h. die gut durchgerührte Flüssigkeit muss deutlich nach Ammoniak riechen. Zweckmässig ist es aus den oben angeführten Gründen, wenn beide Fällungsflüssigkeiten möglichst niedrige Temperatur haben. Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Verdünnung erscheint übrigens nicht hinreichend, es empfiehlt sich, sowohl die Eisenchloridlösung als die Ammoniakflüssigkeit mit doppelt soviel Wasser zu verdünnen, als vorgeschrieben ist.

Den entstandenen Niederschlag von Eisenhydroxyd wäscht man, vor Licht geschützt, durch Decanthiren und Abnehmen der überstehenden Flüssigkeit mit Hülfe eines Hebers so oft mit kaltem, destillirtem Wasser aus, bis etwa 10 ccm des Waschwassers, mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden, also der Niederschlag nur

noch Spuren von Chlorammonium enthält. Man sammelt nun den Niederschlag am besten auf einem dichten, genässten und dann tarirten Leinentuche, presst ihn in demselben vorsichtig so weit aus, dass sein Gewicht etwa 12,5 Theile beträgt. Die noch durch und durch feuchte Masse trägt man in eine geeignete Flasche, welche eine Lösung von 9 Th. Citronensäure in 35 Th. enthält und lässt in einem vor Licht geschützten Orte unter bisweiligem Umschütteln so lange stehen, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten ist. Ein Erwärmen der Mischung suche man zu vermeiden, weil das Eisenoxydhydrat, $Fe_2(OH)_6$, welches in schwachen Säuren löslich ist, in der Wärme Wasser abgiebt und in Verbindungen übergeht, welche in schwachen Säuren unlöslich sind, wie $Fe_2O(OH)_4$, $Fe_2O_2(OH)_2$. Nun filtrirt man; das Filtrat wird bei sehr gelinder Wärme (45 bis 50°) bis zur Sirupsdicke eingedampft und bei ca. 30 bis 45° auf wagerecht liegenden Glasplatten ausgestrichen, getrocknet. Die Ausbeute beträgt unter Zugrundelegung der Verhältnisszahlen des Arzneibuches ungefähr 12 Theile.

Eigenschaften. Eisencitrat bildet dünne, durchscheinende Blättchen von rubinrother Farbe und schwachem Eisengeschmacke; beim Erhitzen verkohlt es unter Entwickelung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd; in 100 Theilen sollen 19 bis 20 Theile Eisen enthalten sein. In siedendem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich.

Das nach der Vorschrift des Arzneibuches bereitete Präparat hat die Zusammensetzung $(C_6H_5O_7).Fe + 3H_2O$. Die in demselben enthaltenen 3 Mol. Krystallwasser entweichen erst bei etwa 150° C. Trotzdem empfiehlt es sich, zur Erzielung eines in Wasser leicht löslichen Präparates beim Eindampfen und Trocknen die Temperatur von 60° nicht zu überschreiten, weil andernfalls sehr langsam lösliche bez. wenig lösliche Präparate erhalten werden.

Die wässerige Lösung des Eisencitrates ist gelb gefärbt; sie schmeckt schwach eisenartig und reagirt schwach sauer. In derselben erfolgt durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag von Schwefeleisen; Ammoniak bewirkt keine Fällung. Dagegen entsteht durch Aetzkali oder Aetznatron ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, durch Natriumcarbonat jedoch erst beim Erhitzen.

Prüfung. Zur Anstellung der zahlreichen Prüfungen bereite man sich eine Auflösung von 6 gr des Eisencitrates in 54 gr Wasser.

10 ccm dieser Lösung geben auch ohne Zusatz von Salzsäure mit Kaliumferrocyanidlösung eine Blaufärbung, bei Anwesenheit von Salzsäure einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. Es ergiebt sich daraus, dass eine Eisenoxydverbindung vorliegt. (Tartarus ferratus giebt den blauen Niederschlag erst nach Zusatz von Salzsäure.) — Andere 10 ccm derselben Lösung geben mit überschüssiger Kalilauge einen gelbrothen Niederschlag von Ferrihydroxyd. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben überschüssiger Kalilauge noch citronensaures Kalium. Säuert man dies Filtrat mit Essigsäure schwach an und fügt Calciumchloridlösung hinzu, so entsteht in der Siedehitze eine weisse krystallinische Ausscheidung von Calciumcitrat, weil dieses in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. (Nachweis der Anwesenheit von Citronensäure.)

Die Prüfung auf Verunreinigungen ist wie folgt auszuführen:

10 ccm der oben erwähnten Lösung werden mit Salpetersäure deutlich angesäuert. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf nur eine opalisirende Trübung entstehen. Deutliche weisse Trübung würde einen unerlaubt hohen Gehalt an Chloriden und damit mangelhaftes Auswaschen des Eisenhydroxydniederschlages anzeigen.

Weitere 10 ccm der obigen Lösung sollen mit Kaliumferricyanidlösung keine Veränderung oder höchstens eine blaugrüne Verfärbung, jedenfalls aber keinen blauen Niederschlag geben, anderenfalls wären mehr als Spuren von Eisenoxydulsalz zugegen.

Wird aus 10 ccm der Lösung das Eisen durch Kalilauge ausgefällt, so soll in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate nach längerem Stehen an einem kühlen Orte eine krystallinische Ausscheidung sich nicht bilden. Eine solche würde aus Kaliumbitartrat (Weinstein) bestehen und einen Gehalt des Präparates an Weinsäure anzeigen. Die Weinsäure kann durch Verwechslung oder durch absichtliche Unterschiebung in das Präparat hineingelangt sein.

Man glühe 0,5 gr Eisencitrat in einem Porzellantiegel bis zum Verbrennen der Kohle. Der aus Eisenoxyduloxyd bestehende Rückstand darf nach dem Befeuchten mit Wasser rothes Lackmuspapier nicht bläuen, anderenfalls sind Carbonate der Alkalien (Natriumcarbonat) zugegen und es wäre zu vermuthen, dass die Fällung des Eisenchlorides mit Hülfe von Natriumcarbonatlösung erfolgte.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes werden 0,5 gr Eisencitrat in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und 1 gr Kaliumjodid hinzugefügt. Diese Mischung digerire man bei 40° $^1/_2$ Stunde lang. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Wie unter Ferrum carbonicum saccharatum S. 635 näher ausgeführt wurde, zeigt 1 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 gr Eisen an.

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952 \text{ gr Fe},$$
$$18 \times 0{,}0056 = 0{,}1008 \text{ gr Fe}.$$

Da diese Mengen in 0,5 gr Eisencitrat enthalten sein sollen, so ergiebt sich für das Präparat ein Gehalt von 19,04 bis 20,16 Proc. metall. Eisen.

Aufbewahrung. Eisencitrat wird in gut geschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufbewahrt, da durch direktes Sonnenlicht ein Theil des Eisens auf Kosten der Citronensäure zu Eisenoxydul reducirt wird.

Anwendung. Eisencitrat gilt als mildes, die Verdauung nicht störendes Eisenpräparat.

Ferrum lacticum.

Ferrolaktat; milchsaures Eisenoxydul; Ferrum lacticum oxydulatum; Lactate de fer; Lactate de protoxyde de fer; Lactate ferreux; Lactate of iron.

Grünlichweisse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigenthümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruche. Ferrolactat löst sich bei fortgesetztem Schütteln langsam in etwa 40 Theilen kaltem Wasser, in 12 Theilen siedendem Wasser, kaum in Weingeist.

Die grünlichgelbe, sauer reagirende, wässerige Lösung wird durch Kaliumferricyanidlösung sofort dunkelblau, durch Kaliumferrocyanidlösung hellblau gefällt. Beim Erhitzen verkohlt Ferrolaktat unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches.

Die wässerige Lösung (1 = 50) werde durch Bleiacetat, sowie, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffwasser nur weisslich opalisirend getrübt. Ebenso verhalte sich die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 = 50) auf Zusatz von Baryumnitrat- und Silbernitratlösung. 30 ccm derselben Lösung, nach Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Minuten gekocht und darauf mit über-

schüssiger Natronlauge versetzt, geben ein Filtrat, welches, nach Zusatz von alkalischer Kupfertartratlösung erhitzt, einen rothen Niederschlag nicht abscheiden darf.

Zerreibt man das Salz mit Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwickelung, noch bei längerem Stehen eine Braunfärbung bemerkbar. 100 Theile Ferrolaktat, mit Salpetersäure befeuchtet, sollen beim Glühen nicht weniger als 27 Theile Eisenoxyd hinterlassen, welches an heisses Wasser nichts abgeben und befeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht bläuen darf.

Geschichtliches. Als Barreswill und Bernard im Verdauungssafte Milchsäure constatirt hatten, glaubte man, das Eisen an Milchsäure gebunden assimilirbarer zu machen, und da man auch noch das Eisenoxydul für wirksamer und zuträglicher hielt als Eisenoxyd, so verband man das Eisenoxydul mit Milchsäure. Uebrigens wendete man in früherer Zeit schon ein *Serum lactis chalybeatum* an. Die Franzosen Louradour, Gélis, Conté und Béral führten (1838 und 1839) das Eisenlactat in die Therapie ein. Vorschriften zur Darstellung des Ferrolactats wurden von Béral, Neustadtl, Roder, Lipowitz, Brunner, Wilms, Hager, Wöhler, Erlenmayer u. A. gegeben.

Handelssorten. Das Ferrolactat kommt in zwei Sorten in den Handel, die eine als ein grosskrystallinisches, gelb- oder graugrünliches, an Ferrisalz armes (Deutsches), die andere billigere als ein kleinkrystallinisches, gelblich- oder grünlichweisses, mehr pulvriges (Französisches) Salz.

Darstellung. Die Darstellung des Ferrolactates erfolgt nach zahlreichen Methoden, welche das mit einander gemeinsam haben, dass sie zunächst sämmtlich durch Gährung Milchsäure erzeugen lassen. In der so gebildeten Milchsäurelösung wird entweder direkt Eisenpulver aufgelöst oder man stellt aus der Milchsäure Calciumlactat, Baryumlactat oder Natriumlactat dar und setzt diese mit Ferrosulfat oder Ferrochlorid um. — Ein schön weisses Präparat erhält man nach folgender Vorschrift:

Es werden 600 Th. frische trübe Molken aus Kuhmilch, 50 Th. abgerahmte Milch, 25 Th. alter speckiger Kuhkäse mit 100 Th. lauwarmem Wasser zu einer emulsionsähnlichen Flüssigkeit angerieben und mit 200 Th. warmem Wasser, sowie 50 Th. Melis-zucker zusammengemischt an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 35° nicht überschreitet, aber auch nicht unter 20° herabsinkt. Nach Verlauf von $1^1/_2$ Tagen reagirt die Flüssigkeit bereits sauer. Sie wird nun mit feingepulvertem Witherit (es werden dazu die weissesten Stücke ausgesucht) neutralisirt. Ein Ueberschuss dieses natürlichen Baryumcarbonats schadet nicht. Diese Abstumpfung der gebildeten Milchsäure geschieht alle Tage und jeden 3. Tag ein Zusatz von 50 Th. zerklopftem Hutzucker, bis im Ganzen 200 Th. Zucker verbraucht sind. Ist während der Gährung durch Verdampfen das Volumen der gährenden Flüssigkeit vermindert, so wird es durch Zumischen von lauwarmem Wasser ergänzt. Im Ganzen wird man 120—125 Th. Witherit verbrauchen. Man setzt zuletzt noch 3—4 Th. feingepulverten Witherit hinzu und digerirt unter bisweiligem Umrühren einen halben Tag. Endlich bringt man das Ganze mit dem Witheritüberschuss in einen Kolben (oder sonst ein passendes, nur bis zu $^2/_3$ anzufüllendes Gefäss), erhitzt zum Aufkochen und filtrirt nach dem Erkalten. Das bräunlich gefärbte Filtrat wird bis auf $^2/_3$ Vol. abgedampft noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure (bereitet aus roher arsenfreier Säure und durch Absetzenlassen von schwefelsaurem Blei befreit) gefällt. Da die Quantität des verbrauchten Baryumcarbonats bekannt ist, so kann man annähernd die nöthige Menge der Schwefelsäure berechnen. Das Baryumcarbonat erfordert etwas über die Hälfte seines Gewichtes an conc. käuflicher Schwefelsäure. Die Fällung wird unter Umrühren soweit fortgeführt, bis eine kleine filtrirte Probe mit Baryumnitrat eine äusserst geringe Reaktion auf Schwefelsäure giebt. Nachdem dem Niederschlage ein Tag Zeit gelassen ist, sich abzusetzen, wird filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat im Gewichte von circa 1300 Th. enthält, wenn 120—125 Th. Witherit verbraucht wurden, annähernd 108 bis 110 Th. Milchsäure. Diese gewonnene dünne Lösung der Milchsäure wird in einen geräumigen Stehkolben gegeben, so dass dieser nur zu einem Drittel angefüllt ist, mit

4 Th. Rohrzucker und dann mit 40 Th. reinen Eisenfeilspänen, von denen der Staub sorgsam abgesiebt ist, portionenweise von 3 zu 3 Stunden versetzt. Bei 35—40° C. geht die Lösung des Eisens, die Bildung des Ferrolactats, unter bisweiligem Agitiren schnell von Statten und ist nach 30 Stunden beendet. Jetzt wird der Kolben in ein Sandbad gestellt und sein Inhalt bis zum gelinden Aufwallen erhitzt, darin einige Minuten unterhalten und nun die kochende Flüssigkeit schnell durch ein mit lockerem Fliesspapier bedecktes leinenes Colatorium gegossen. Auf den Rückstand in dem Kolben giesst man 500 Th. kochendes Wasser, giebt auch den auf dem Colatorium befindlichen Rückstand mit einem Löffel in den Kolben zurück, erhitzt zum zweiten Male bis zum Aufwallen und giesst durch dasselbe Colatorium kochend heiss. Sollte dann noch ein bedeutender Rückstand bleiben, so müsste er nochmals mit 100—200 Th. kochendem Wasser gemischt und aufgekocht werden. Die Kolatur wird an einen kalten Ort gestellt und, abgekühlt, mit dem dritten Theil ihres Volumens Weingeist vermischt. Man rührt dann alle 3—4 Stunden um. Nach einem Tage findet man die Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Diesen bringt man in einen Deplacirtrichter, lässt die braungrüne Flüssigkeit von dem Krystallmehl ablaufen, verdrängt den Rest derselben mit 60proc. Weingeist und bringt dann das Krystallmehl auf ein Colatorium, in welchem man es unter der Presse allmählich, aber stark auspresst. Die Presskuchen sucht man möglichst ganz zu erhalten und trocknet sie schnell zwischen Fliesspapier im Trockenschrank. Die Austrocknung ist bei einer Temperatur von 35—40° C. in Zeit eines halben Tages erreicht. Hat sich an der Aussenfläche der Kuchen ein Anflug von bräunlichem Oxydsalz gebildet, so schabt man denselben ab. Die trocknen Kuchen liefern gepulvert ein schönes weisses Präparat. Ausbeute ca. 160 Th.

Die bei der Bildung von Milchsäure sich abspielenden Vorgänge sind S. 101 mit genügender Ausführlichkeit behandelt worden. Die entstandene Milchsäure wird nach der vorstehend gegebenen Vorschrift als Baryumlactat erhalten:

$$\underset{\text{Baryumcarbonat}}{BaCO_3} + 2\,C_3H_6O_3 = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Baryumlactat.}}{Ba(C_3H_5O_3)_2}$$

Durch die Fällung mit Schwefelsäure wird die Milchsäure wieder in Freiheit gesetzt:

$$\underset{\text{Baryumlactat}}{Ba(C_3H_5O_3)_2} + H_2SO_4 = BaSO_4 + \underset{\text{Milchsäure,}}{2\,C_3H_6O_3}$$

und durch das zugesetzte Eisenpulver zu Ferrolactat aufgelöst:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} + Fe = H_2 + \underset{\text{Ferrolactat.}}{Fe(C_3H_5O_3)_2}$$

Der Zusatz von Rohrzucker zu der Milchsäurelösung beim Auflösen des Eisens hat den Zweck, die Oxydation des Ferrolactates zu Ferrilactat einigermaassen zu hindern; dieser Zweck wird auch durch Anwendung eines Ueberschusses an Eisen zu erreichen versucht. Das Auswaschen mit verdünntem Weingeist geschieht, um die Mutterlauge aus dem Präparate zu entfernen.

Eigenschaften. Ferrolactat bildet ein weisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver mit einem geringen Stich in's Grünliche oder grünliche oder grünlichweisse Krystallkrusten. In reinem Zustande ist es geruchlos, von süsslich-metallisch-herbem Geschmack. Das im Handel befindliche Präparat besitzt jedoch in der Regel den eigenthümlichen Geruch der Gährflüssigkeit in sehr geringem Grade. Es löst sich in etwa 40 Th. kaltem oder 12 Th. siedendem Wasser. Die wässerige Lösung ist grünlichgelb, reagirt sauer und färbt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff braun. In Weingeist ist Ferrolactat so gut wie unlöslich. Das trockne Ferrolactat ist kaum hygroskopisch und oxydirt sich an der Luft nur langsam. Im feuchten Zustande dagegen geht es erheblich leichter in braunes basisches Ferrilactat über. Aus der letzteren Verbindung bestehen die braunen Beläge an Stopfen und Hals der Standgefässe des Ferrolactates.

Das Präparat des Arzneibuches hat die Zusammensetzung

$$Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O;$$

es enthält 25 Proc. Eisenoxydul (FeO). Das Molekulargewicht ist = 288.

Prüfung. Die Identität des Präparates ergiebt sich aus dessen physikalischen Eigenschaften, ausserdem aus folgenden Reaktionen: Die sauer reagirende wässerige Lösung wird durch Kaliumferricyanidlösung sofort dunkelblau gefällt,

ein Zeichen, dass ein Eisenoxydulsalz vorliegt. Durch Kaliumferrocyanid soll nur eine hellblaue Fällung von ferrocyanwasserstoffsaurem Eisenoxydul ($FeCy_6Fe_2$) entstehen, eine dunkelblaue Fällung würde einen erheblichen Gehalt an Eisenoxydsalz anzeigen. Um Fehlerquellen bei dieser letzteren Reaktion auszuschliessen, ist es nothwendig, die Auflösung des Ferrolactates in ausgekochtem Wasser vorzunehmen, ferner schnell hintereinander zu operiren, damit nicht Oxydation der Lösung erfolge und endlich schnell zu beobachten, weil auch das ferrocyanwasserstoffsaure Eisenoxydul durch Oxydation bald in Berliner Blau übergeht. Uebrigens wird man grade bei dieser Reaktion zweckmässig etwas Nachsicht walten lassen.

Zur Prüfung der Reinheit löse man 1,5 gr Ferrolactat in 75 ccm Wasser und verfahre wie folgt:

10 ccm dieser Lösung sollen durch Zusatz von Bleiacetatlösung nur opalisirend getrübt werden. (Trübungen deuten auf Ferrosulfat, Ferrocitrat, Ferromalat, Ferrotartrat.) — Weitere 10 ccm dieser Lösung säure man mit 5 Tropfen Salzsäure an und füge 20 ccm Schwefelwasserstoff hinzu. Es darf nur eine sehr geringe weissliche Trübung von Schwefel (in Folge der Anwesenheit von kleinen Mengen Ferrisalz) entstehen; dunkle Färbung würde auf fremde Metalle, z. B. Kupfer, Blei hinweisen.

10 ccm der vorher erwähnten Lösung (1 = 50) werden mit 5 Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit Baryumnitrat- bez. mit Silbernitratlösung versetzt. Es darf in beiden Fällen nur eine opalisirende Trübung entstehen, d. h. mehr als Spuren von Sulfaten und Chloriden dürfen nicht zugegen sein.

Zur Prüfung auf Kohlehydrate (Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin etc.) werden 30 ccm der vorigen Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure einige (5) Minuten gekocht. Der halberkalteten Flüssigkeit setzt man Natronlauge im Ueberschusse hinzu; das Filtrat darf beim Erwärmen mit alkalischer Kupfertartratlösung aus dieser rothes Kupferoxydul nicht abscheiden. Das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, etwa vorhandene, nicht reducirende Kohlehydrate (Rohrzucker, Dextrin) in reducirende zu spalten. Um Milchzucker und Traubenzucker mittels alkalischer Kupfertartratlösung nachzuweisen, wäre ein Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht nothwendig.

Zerreibt man etwa 0,1 gr des Salzes mit 1 ccm conc. Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwickelung, noch bei längerem Stehen eine Bräunung bemerkbar. Eine Gasentwickelung würde bei Gegenwart von Carbonaten erfolgen, eine Bräunung auf Weinsäure, Zucker u. a. organische Stoffe hinweisen. Doch ist für diese Prüfung das Ferrolactat mit der Schwefelsäure anzureiben und namentlich die Schwefelsäure zu beobachten, weil das Ferrolactat sich zunächst zu einer braunen, schmierigen Masse zusammenballt. Die Schwefelsäure darf sich nicht braun färben. — Ferrolactat, mit Salpetersäure befeuchtet, soll beim Glühen nicht weniger als 27 Proc. Eisenoxyd hinterlassen, welches befeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht bläuen (Alkalicarbonate) und an Wasser nichts Lösliches abgeben darf. Man wird zweckmässig 1 gr Ferrolactat, mit 10 Tropfen Salpetersäure befeuchtet, im Porzellan- oder Platintiegel glühen, nach dem Wägen die Prüfung mit Lackmuspapier anstellen, darauf den Rückstand mit Wasser ausziehen und 1 Tropfen des Filtrates auf Glas abdunsten, worauf kein sichtbarer Rückstand hinterbleiben darf. Theoretisch entsprechen dem Ferrolactat 27,7 Proc. Eisenoxyd, Fe_2O_3.

Aufbewahrung. In gut geschlossenen Gefässen hält sich das trockene Ferrolactat ziemlich unverändert. Einwirkung von direktem Sonnenlicht befördert die Haltbarkeit. Man achte darauf, dass Stopfen und Hals von anhaftendem Ferrolactat freigehalten werden, da die der feuchten Luft ausgesetzten Antheile sich leicht zu (braunem) basischem Ferrilactat oxydiren.

Anwendung. Als milde wirkendes, den Magen nicht belästigendes, leicht resorbirbares Eisenpräparat in Gaben von 0,1 bis 0,4 gr täglich in Pulvern, Pillen und Pastillen. Lösungen würden sich schnell verändern.

Ferrum oxydatum saccharatum.

Eisenzucker; Ferrisaccharat; Ferridsaccharat; Ferrum oxydatum saccharatum solubile; Saccharate de fer; Sucrate de fer; Soluble Saccharate of iron.

30 Theile Eisenchloridlösung werden mit 150 Theilen Wasser verdünnt; dann wird nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 Theilen Natriumcarbonat in 150 Theilen Wasser mit der Vorsicht zugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Nachdem die Fällung vollendet, wird der Niederschlag durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgiessen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend sich trübt; alsdann wird derselbe auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde ausgedrückt. Hierauf vermischt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit 50 Theilen mittelfein gepulvertem Zucker und bis zu 5 Theilen Natronlauge. Die Mischung wird im Dampfbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben und diesem soviel Zuckerpulver zugemischt, dass das Gewicht der Gesammtmenge 100 Theile beträgt.

Rothbraunes, süsses Pulver, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Theilen mindestens 2,8 Theile Eisen enthaltend. 1 Theil Eisenzucker gebe mit 20 Theilen heissem Wasser eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erhitzte, dann wieder erkaltete, wässerige Lösung (1=20) darf durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden. — 1 g werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Geschichtliches. Der Chemiker E. Fleischer in Dresden glaubte 1866 ein lösliches Eisenoxydsaccharat dargestellt zu haben; sein Präparat wurde von der Firma Jordan & Timaeus in Zuckerkapseln gefüllt verkauft. Hager war bemüht, die Bereitungsweise dieses Präparates aufzufinden und beobachtete die Löslichkeit des frisch gefällten Eisenhydroxydes in Zuckerlösung bei Gegenwart von Ammoniak oder ätzenden Alkalien. 1867 gab Siebert-Göttingen eine complicirte Vorschrift zur Gewinnung eines löslichen Eisensaccharates; etwa um die nämliche Zeit veröffentlichten Koehler und Hornemann eine Vorschrift, welche später in die Pharm. Germ. II. aufgenommen wurde. Obgleich Hager wiederholt darauf hinwies, dass das sog. Eisenoxydsaccharat

Natriumoxyd als wesentlichen Bestandtheil enthalte, ja dass Eisenhydroxyd nur unter Vermittelung von ätzendem Alkali im Zucker in Lösung gebracht werde, gab auch die Pharm. Germ. II. wiederum eine Darstellungsvorschrift, welche die möglichste Entfernung des Natriumhydroxydes aus dem Präparat bezweckte. Nachdem sich diese Vorschrift als unzuverlässig herausgestellt hatte, insofern als sich nach ihr ein lösliches Präparat nicht sicher erhalten liess, hat das Arzneibuch den Thatsachen dadurch Rechnung getragen, dass in der nunmehr gegebenen Vorschrift Natronhydrat als wesentlicher Bestandtheil des sog. Eisenzuckers anerkannt worden ist. Entscheidend für diese Einsicht war, dass E. Schmidt die Angaben Hager's bestätigt hatte, und dass sich inzwischen, besonders durch die Arbeiten über Eisenalbuminat, die Meinungen über die Zulässigkeit von Natronhydrat in Eisenpräparaten und die Zweckmässigkeit eines solchen Zusatzes geändert hatten.

Darstellung. Die Vorschrift des Arzneibuches liefert im Gegensatze zu denjenigen der Pharm. Germ. I. und Pharm. Germ. II. mit Sicherheit ein in Wasser lösliches Präparat, weil die wichtige Rolle des Natronhydrates als wesentlicher Bestandtheil berücksichtigt worden ist.

In einem geräumigen Gefässe werden 30 Th. Eisenchloridlösung mit 150 Th. kaltem, destillirtem Wasser verdünnt, dann wird nach und nach eine heiss bereitete, filtrirte und wieder vollständig erkaltete Lösung von 26 Theilen Natriumcarbonat in 150 Theilen Wasser mit der Vorsicht hinzugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem weiteren Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Man hat wohl darauf zu achten, dass beide Lösungen vollständig kalt sind. Nachdem die Fällung vollendet ist, übergiesst man den Niederschlag ohne Verzug mit etwa der 3 bis 5fachen Menge kaltem dest. Wasser, zieht die klare Flüssigkeit nach etwa 2stündigem Absetzenlassen mit Hülfe eines Hebers klar ab und wiederholt dies so oft, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, nach dem Filtriren und Versetzen mit etwas Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend sich trübt, also Chlornatrium bis auf Spuren entfernt ist. Alsdann wird der Niederschlag auf einem angefeuchteten, dicht gewebten, leinenen Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen nur gelinde abgepresst. Man ziehe die Presse sehr langsam und vorsichtig an, weil sonst das Tuch leicht platzt. Hierauf mischt man den noch durch und durch feuchten Niederschlag mit 50 Theilen Zuckerpulver und zunächst mit 3 Theilen Natronlauge. Man achte hierbei sorgfältig darauf, dass sich nicht etwa unzertheilte Klümpchen von Eisenoxydhydrat in dem Gemische befinden, weil sich diese beim späteren Erhitzen und Eindampfen nur schwierig oder garnicht mit dem Zucker und Natriumhydrat verbinden, sondern zu kleinen festen Stückchen, aus Eisenoxyd bestehend, eintrocknen. Es empfiehlt sich immerhin, das Gemisch zur gleichmässigen Vertheilung der Klümpchen durch ein geeignetes Sieb zu reiben, um vollständig sicher zu gehen. Die Mischung wird nun im Dampfbade bis zur vollständigen Klärung erwärmt, nöthigenfalls noch etwas Natronlauge (0,5 bis 1 Th.) zugesetzt, darauf unter Umrühren zur Trockene eingedampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben, diesem noch so viel trockenes Zuckerpulver zugemischt, dass das Gewicht der Gesammtmenge 100 Theile beträgt und das Ganze noch einmal durch ein geeignetes Sieb geschlagen.

Theoretisches. Soweit die bei der Darstellung des Eisenzuckers sich abspielenden Vorgänge überhaupt erklärbar sind, ist ihre Erklärung sehr einfach.

Giesst man in eine Eisenchloridlösung Natriumcarbonatlösung in kleinen Antheilen ein, so beobachtet man folgendes: Zunächst entsteht ein rehfarbener Niederschlag, ohne dass Kohlensäureentwickelung erfolgt. Daraus ist zu schliessen, dass zunächst Ferricarbonat gefällt wird:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,[Fe\,Cl_3]} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{3\,Na_2\,CO_3} = \underset{\text{Natriumchlorid}}{6\,Na\,Cl} + \underset{\text{Ferricarbonat.}}{Fe_2\,(CO_3)_3}$$

Beim Umrühren entweicht Kohlensäureanhydrid, indem durch Einwirkung des Wassers das Ferricarbonat in Eisenhydroxyd und Kohlensäure gespalten wird.

$$\underset{\text{Ferricarbonat}}{Fe_2\,(CO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = 3\,CO_2 + \underset{\text{Ferrihydroxyd.}}{Fe_2\,(OH)_6}$$

Das Ferrihydroxyd löst sich, wenn man umrührt und abwartet, zunächst in dem noch vorhandenen Ferrichlorid unter Bildung von basischem Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) wieder auf, wobei die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung annimmt. (S. *Liq. ferri oxychlorati.*) — Sind etwa $^3/_4$ der zuzusetzenden Natriumcarbonat-

lösung verbraucht, so tritt eine Wiederauflösung des Niederschlages nicht mehr ein, vielmehr fällt alles Eisen als Ferrihydroxyd im Sinne der angegebenen Gleichungen aus. Soweit ist die Erklärung möglich und einfach.

Mischt man das ausgewaschene Ferrihydroxyd unter Erwärmen mit Zucker, so bleibt es unverändert, fügt man zugleich aber ätzende Alkalien (Natronlauge) hinzu, so geht es in Lösung, und man erhält auch nach dem Eindampfen ein in Wasser lösliches Produkt.

Wir müssen daraus schliessen, dass Eisenhydroxyd, Zucker und Natronhydrat sich chemisch vereinigt haben. In welcher Weise dies geschieht, entzieht sich bis jetzt unserer Kenntniss. Hager nimmt an, dass sich ein Natriumferrisaccharat bildet; E. Schmidt hält es für „ein schwach natriumhaltiges Additionsprodukt von x Mol. Eisenhydroxyd und y Mol. Rohrzucker : x $Fe_2(OH)_6$ + y $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches ausser mechanisch beigemengtem Natriumcarbonat oder Aetznatron vielleicht auch eine kleine Menge chemisch gebundenen Natrons (höchstens 1,5 Th. Na_2O auf 100 Th. $Fe_2(OH)_6$) enthält. Dieses chemisch gebundene Natronhydrat scheint nach E. Schmidt für die Auflösung des Eisensaccharates in Wasser erforderlich zu sein.

Wir können daher dahin resumiren, dass Sicheres über die innere chemische Zusammensetzung des Eisenzuckers nicht bekannt ist, dass aber das Natronhydrat die schon erwähnte wichtige Rolle spielt.

Eigenschaften. Eisenzucker bildet ein rothbraunes, süsses, schwach nach Eisen schmeckendes Pulver, welches sich in 20 Th. Wasser klar auflöst. Die wässerige Lösung zeigt ein anderes Verhalten, als es sonst für Lösungen von Eisenoxydverbindungen bekannt ist: Phosphorsäure, Kohlensäure, Arsensäure, Bernsteinsäure, benzoësaure Alkalisalze erzeugen in ihr keine Fällung, durch Ferrocyankalium entsteht kein blauer Niederschlag, durch Rhodankalium keine rothe Färbung, durch Gerbsäurelösung keine blauschwarze Fällung. Dagegen fällt Schwefelammonium alles Eisen als Schwefeleisen.

Auf Zusatz sehr vieler Neutralsalze (z. B. Na Cl, KBr, KJ, Sulfaten, Nitraten u. a. m.) zur Lösung, wird aus derselben beim Erwärmen sofort, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unlösliches Eisensaccharat abgeschieden.

Auf Zusatz von Säuren zur Lösung des Eisensaccharates erfolgt zunächst Abscheidung von unlöslichem Eisensaccharat, bei weiterem Zusatz von Säure werden unter Zerlegung des Eisensaccharates die betreffenden Salze des Eisens gebildet.

Prüfung. Eisenzucker gebe mit 20 Th. heissem Wasser eine völlig klare, kaum alkalisch reagirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird. Die Forderung der klaren Löslichkeit ist begreiflich und — unter Zugrundelegung der Darstellungsvorschrift — auch erfüllbar. Weniger exakt ist die Angabe, dass die 5procentige Lösung des Eisenzuckers kaum alkalisch reagiren solle. Man benutzte zur Feststellung der Reaktion rothes Lackmuspostpapier (von E. Dieterich), befeuchtete dasselbe mit einigen Tropfen der Lösung und spritzte die befeuchtete Stelle nach wenigen Augenblicken mit Wasser ab. Unter diesen Umständen wird man stets eine schwache, aber deutliche Bläuung beobachten können. Das beschriebene Verhalten der Eisenzuckerlösung gegen Kaliumferrocyanid hat eine doppelte Ursache. Da die Eisenzuckerlösung schwach alkalisch ist, so ist es ohne Weiteres begreiflich, dass in der wässerigen Lösung eine Bildung von Berliner Blau nicht stattfinden kann. Fügt man jedoch zu der mit Kaliumferrocyanid versetzten Lösung Salzsäure, so wird das im Eisenzucker enthaltende Ferrihydroxyd in Eisenchlorid umgewandelt, so dass nunmehr in der salzsauren Lösung ein Niederschlag von Berliner Blau entsteht. Da jedoch eine gewisse, wenn auch geringe Zeit bis zur völligen Umwandlung in Eisenchlorid verstreicht, so tritt während dieser Zwischenzeit eine schmutzig grüne Färbung auf.

Man erhitzt 10 ccm der 5procentigen Lösung mit 1 ccm Salpetersäure. Nach dem Erkalten darf durch Silbernitratlösung nur eine opalisirende Trübung erzeugt werden. Ein sehr geringer Chlorgehalt ist daher zulässig.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes bringt man 1 gr Eisenzucker in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, fügt 5 ccm Salzsäure hinzu und verdünnt nach erfolgter Auflösung mit 20 ccm Wasser. Hierauf setzt man 0,5 gr Kaliumjodid hinzu und hält das verschlossene Gefäss, dessen Stopfen mit einem Bindfaden zu fixiren ist, $^1/_2$ Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. (Vergl. hierüber S. 635.) Da 1 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 gr metall. Eisen anzeigt, so entspricht den verbrauchten Mengen

$$\left.\begin{array}{l} 5 \times 0{,}0056 = \textit{0,028} \text{ gr} \\ 5{,}3 \times 0{,}0056 = \textit{0,02968} \text{ -} \end{array}\right\} \text{ metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1 gr Eisenzucker enthalten sein sollen, so ergiebt sich daraus ein Gehalt von 2,8 bis 2,968 Proc. metall. Eisen.

Aufbewahrung. Da Kohlensäure und Einwirkung von direktem Licht zersetzend bez. reducirend auf das Präparat wirken, so empfiehlt es sich, dasselbe in wohl verschlossenen Gefässen, vor direktem Sonnenlichte geschützt, aufzubewahren.

Anwendung. Der Eisenzucker ist ein mildes Eisenpräparat, welches nicht unangenehm schmeckt und die Zähne nicht angreift, auch den Magen nicht belästigt. Er steht in dem Ansehen, besonders leicht zur Resorption zu gelangen, was allerdings nicht bewiesen erscheint, um so mehr, als unter dem Einflusse des sauren Magensaftes jedenfalls eine Veränderung des Präparates erfolgt. Dagegen hat er zweifellos den Vorzug, dass er mit alkalischen Nahrungs- oder Genussmitteln vermischt werden kann, ohne Zersetzung zu erfahren.

Man giebt den Eisenzucker zu 0,3—0,5—1,0 gr drei- bis viermal täglich in Pulvern, Pillen und Pastillen.

Ferrum pulveratum.

Gepulvertes Eisen; Eisenpulver; Limatura Martis praeparata; Pulvis Ferri alcoholisatus; Fer porphyrisé ou pulverisé; Pure iron filings; Powdered iron.

Feines, schweres, etwas metallisch glänzendes, graues Pulver, in 100 Theilen mindestens 98 Theile Eisen enthaltend, welches vom Magnete angezogen und durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst wird. Diese Lösung giebt auch bei grosser Verdünnung durch Kaliumferricyanidlösung einen tiefblauen Niederschlag.

1 g gepulvertes Eisen werde mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure übergossen; das hierbei entweichende Gas darf beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre einen mit Bleiacetatlösung benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht mehr als bräunlich färben. Zündet man das Gas an, so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecke zeigen.

Ein Theil der sauren Lösung darf nach Ueberschichtung mit Schwefelwasserstoffwasser an der Berührungsfläche eine dunkle Zone nicht zeigen, ein anderer Theil derselben Lösung, nach Oxydation des Eisens durch Salpetersäure und Ausfällen des Oxyds durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit, im Filtrate nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Die Lösung des in Salzsäure unlöslichen Theiles des Eisens in Salpetersäure darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel, noch durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit blau gefärbt werden.

1 g gepulvertes Eisen wird in etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt, nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 1 g Kaliumjodid versetzt und eine halbe Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Handelswaare. Eisenpulver wird in Tyrol fabrikmässig dargestellt. Möglichst reines Eisen wird zunächst mit grossen Feilen, welche durch Wasserkraft bewegt werden, bearbeitet und die erhaltene „Eisenfeile“ durch Stossen in Stahlmörsern noch weiter zerkleinert. Das so erzielte Eisenpulver wird durch Luftgebläse sortirt, wobei die feinsten Theilchen am weitesten weggetragen werden, während die gröberen Theile näher liegen bleiben. Die letzteren gelangen in den Stahlmörser zurück und werden nach wiederholter Zerkleinerung wiederum durch den Luftstrom sortirt.

Damit das zu erzeugende Eisenpulver den Anforderungen des Arzneibuches (98 Proc. metall. Eisen) entspricht, ist es natürlich nothwendig, dass eine genügend reine Eisensorte zur Pulverung benutzt wird. Gusseisen, welches bekanntlich das am wenigsten reine Eisen ist, liefert kein den Vorschriften des Arzneibuches entsprechendes Eisenpulver. Das aus Gusseisen erzeugte Eisenpulver ist übrigens auch dunkelgrau bis schwarzgrau. Dagegen eignet sich als Ausgangsmaterial Stabeisen oder Stahldraht.

Eigenschaften. Das reine gepulverte Eisen bildet ein geruch- und geschmackloses, schweres, höchst feines, graues oder dunkelgraues Pulver, welches beim Druck mit dem Pistill eine grau metallisch glänzende Fläche bietet, und beim Auflösen in verdünnter Salzsäure unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffgases bis auf einen unbedeutenden und leichten kohligen Rückstand löslich ist. Von Wasser wird es wegen anhaftender Luftbläschen nur unvollständig benetzt. Beim Glühen an der Luft verglimmt es zu rothem Eisenoxyd, welchem sich mit Essigsäure fremde Metalle entziehen lassen.

Das Eisenpulver besteht nicht aus chemisch reinem Eisen, es enthält grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff (Graphit), Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium, Sand, oft auch Mangan, Kupfer, Blei. Verfälschungen sind Graphit, Sand, Hammerschlag.

Das aus rohem Gusseisen hergestellte Eisenpulver hat eine schwarzgraue Farbe und ist mit Kohle, Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium und Mangan reichlich verunreinigt. Das Arzneibuch fordert ein von Zink, Kupfer und Blei völlig reines Eisenpulver. Schwefel und Arsen dürfen darin nur in sehr geringen Spuren enthalten sein. Demnach darf das aus rohem Gusseisen hergestellte Eisenpulver nicht in den Gebrauch gezogen werden, und ist ein dunkel- oder schwarzgraues Eisenpulver zurückzuweisen.

Eisenfeilspäne für den pharmaceutischen Gebrauch sind ein sehr wichtiger Gegenstand. Das Roh- oder Gusseisen enthält Silicium, Aluminium, Kupfer, Mangan, Arsen, Schwefel, Phosphor, Kohle, bisweilen auch Magnesium, Calcium, Chrom, Molybdän, Titan, Vanadin, je nach der Beschaffenheit der Erze, aus welchen es dargestellt ist. Es darf nie zur Darstellung pharmaceutischer Präparate benutzt werden. Ebenso wenig der Hammerschlag und die Eisenfeilspäne der Metallarbeiter. Diese enthalten gemeiniglich Kupferfeilspäne und Messingstaub. Das beste reinste Eisen ist der von anhängendem Fette durch Abreiben gereinigte schwarze Draht, besonders der dünne, etwas weniger rein sind die Nägel. Die Feilspäne der Drahtarbeiter sind nur mitunter sehr rein. Das Eisen ist rein genug, wenn es sich in verdünnter Schwefelsäure völlig löst und die Lösung beim Uebersättigen mit Aetzammonflüssigkeit nach dem Absetzen keine blaue Flüssigkeit bildet. Ist man im Besitz sehr reiner Eisenfeilspäne, so muss man sie in gut verstopften Glasflaschen, gegen das Rosten geschützt, aufbewahren.

Verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, auch Essigsäure und viele andere Säuren lösen das Eisen unter Bildung der betreffenden Eisensalze und Entwickelung von Wasserstoffgas. Es bilden sich dabei, wenn nicht besondere Faktoren thätig sind, zunächst die Oxydulsalze. Daher giebt z. B. die Auflösung des Eisenpulvers in Salzsäure mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau. Ist das in Auflösung begriffene Eisen kohlenstoffhaltig, so entstehen neben Wasserstoff auch noch (übelriechende) Kohlenwasserstoffe; ausserdem treten Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Siliciumwasserstoff auf, wenn die betreffenden Elemente in dem aufzulösenden Eisen enthalten sind:

An trockner Luft ist das Eisenpulver beständig, an feuchter Luft bedeckt es sich oberflächlich mit Ferrihydroxyd: es rostet.

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf einen Gehalt an Schwefel, Arsen, fremden Metallen und die Bestimmung des Eisengehaltes.

1. Man nehme ein Kölbchen von etwa 50 ccm Fassungsraum, passe einen weichen, guten Korkstopfen ein und setze in diesen ein Stückchen schwerschmelzbares Glasrohr ein, welches zu einer dünnen Spitze ausgezogen ist. Man hat alsdann einen Marsh'schen Apparat in der einfachsten Gestalt. Man lege sich ferner ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Stückchen Filtrirpapier, eine Uhr mit Sekundenzeiger, sowie ein kleines Porzellanschälchen zur Hand. Nachdem diese Vorbereitungen getroffen sind, bringe man in das Kölbchen 1 gr des Eisenpulvers. Hierauf giesst man auf dasselbe eine Mischung von 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure, setzt sofort den Stopfen mit dem Glasrohr auf und hält das Bleiacetatpapier an die Ausströmungsöffnung des Glasrohres. Nach 5 Sekunden darf der Streifen nicht mehr als bräunlich gefärbt sein. Diese braune Färbung rührt von Bleisulfid her. Der Schwefel ist in dem Eisenpulver als Schwefeleisen vorhanden, und dieses wird durch die Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Ein geringer Gehalt an Schwefeleisen, durch welchen unter den angegebenen Bedingungen nur eine Bräunung des Bleiacetatpapieres hervorgerufen wird, ist zugelassen. Würde das Bleiacetatpapier unter den eingehaltenen Bedingungen stark gebräunt werden, so würde der Schwefelgehalt des Eisenpulvers ein zu hoher, bez. unzulässiger sein.

Sobald die Einwirkung auf das Bleiacetatpapier beobachtet ist, wird der ausströmende Wasserstoff angezündet und man versucht nun, durch Niederdrücken des Flämmchens mit der Porzellanschale etwa vorhandenes Arsen als Arsenflecken nachzuweisen. Auch empfiehlt es sich, zu beobachten, ob das Flämmchen eine fahlblaue Färbung zeigt. Ein brauner, glänzender Fleck, welcher in Natriumhypochloritflüssigkeit löslich ist, zeigt die Anwesenheit von Arsen[1]) an.

---

[1]) Wenn man sich mit der vorgeschriebenen einfachen Form des Schwefelnachweises einverstanden erklären kann, so trifft das nämliche für den Arsennachweis nicht ohne Einschränkung zu. Zunächst verläuft die Wasserstoffentwickelung unter den angegebenen Bedingungen so schnell, dass es einer erheblichen Gewandtheit bedarf, um die Beobachtungen anzustellen. Sodann aber glaube man ja nicht, dass ein

Die bei dem vorigen Versuche erhaltene Eisenchlorürlösung wird filtrirt; den Rückstand bewahre man zur Untersuchung sub 4. auf, das Filtrat wird zu nachstehenden weiteren Reaktionen benutzt:

2. Man überschichtet etwa 5 ccm des Filtrates mit einem gleichen Volumen Schwefelwasserstoffwasser: es darf an der Berührungsstelle keine dunkle Zone entstehen. (Blei oder Kupfer, welche spurenweise in vielen Eisensorten vorkommen.) Die Reaktion ist nur bei der Ueberschichtung hinreichend scharf (E. Biltz). Würde man beide Flüssigkeiten mischen, so würde die Lösung so stark salzsauer sein, dass Kupfer, besonders aber Blei in Spuren überhaupt nicht ausfallen würden.

3. 10 ccm der salzsauren Eisenchlorürlösung dampfe man mit 3 ccm Salpetersäure auf $^1/_3$ des Volumens ein, fülle mit Wasser auf und fälle nun die Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Das Filtrat sei farblos und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Eine dunkle Färbung würde Kupfer oder Blei, welche als Oxyde in dem Eisen vertheilt sein können, eine weisse Trübung Zink anzeigen. Zur Erlangung unanfechtbarer Resultate ist es nothwendig, das Eisenchlorür vollständig in Eisenchlorid überzuführen, weil nur Eisenoxydverbindungen durch Ammoniak vollständig ausgefällt werden. Um namentlich Zink nicht zu übersehen, muss ein Ueberschuss von Ammoniak angewendet werden.

4. Der sub 1 erhaltene, in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in Salpetersäure unter Erwärmen zu lösen versucht, die nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirte Lösung auf ein geringes Volumen eingeengt, mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit nun in zwei Theile getheilt. Den einen Theil versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser. Eine dunkle Färbung würde Kupfer oder Blei und zwar diejenigen Mengen dieser Metalle anzeigen, welche in metallischem Zustande im Eisenpulver enthalten waren, daher mit Salzsäure nicht in Lösung gingen. Den anderen Theil der Lösung versetzt man mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Eine Blaufärbung würde auf einen Gehalt an Kupfer hinweisen. Träte eine Reaktion nur mit Schwefelwasserstoff, nicht aber mit Ammoniak ein, so würde auf Anwesenheit von Blei zu schliessen sein.

5. Bestimmung des Eisengehaltes. Man bringe 1 gr Eisenpulver in ein 100 ccm-Kölbchen mit Marke, übergiesse es mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und unterstütze die Auflösung durch schwaches Erwärmen. Nach erfolgter Auflösung lasse man abkühlen, fülle die Lösung auf 100 ccm auf und filtrire sie durch ein trocknes Filter. 10 ccm des Filtrates bringe man nun in eine 100 bis 120 ccm fassende Glasflasche mit Glasstopfen, lasse Kaliumpermanganatlösung bis zu schwacher bleibender Röthung zufliessen und nehme den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist hinweg. Hierauf füge man 1 gr Kaliumjodid hinzu, digerire in dem verschlossenen Gefässe $^1/_2$ Stunde bei 40^0. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Wie unter *Ferrum carbonicum saccharatum* näher begründet wurde, zeigt 1 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung $= 0{,}0056$ gr metallisches Eisen (Fe) an. S. Seite 635.

$$17{,}5 \times 0{,}0056 \text{ gr} = 0{,}098 \text{ gr metall. Eisen.}$$

Da diese Menge, wie sich aus der vorgenommenen Verdünnung ergiebt, in 0,1 gr Eisenpulver enthalten ist, so wird für das letztere ein Mindestgehalt von 98 Proc. metallischem Eisen gefordert.

Aufbewahrung. Das gepulverte Eisen bewahre man in trocknen Flaschen, welche man mit Korken dicht verschliesst. Es ist nöthig, es vor feuchter und

---

Eisenpulver, welches diese Prüfung aushält, auch wirklich arsenfrei ist. Im Gegentheil, das vorgeschriebene Verfahren ist so nachsichtig und von einer solchen Menge von Zufälligkeiten abhängig, dass sich unter Umständen sehr erhebliche Mengen von Arsen der Wahrnehmung entziehen können.

ammoniakhaltiger Luft möglichst zu schützen, denn diese disponirt das Eisenpulver zum Rosten.

Physiologisches über das Eisen. Das Eisen ist in allen drei Naturreichen verbreitet. Im Mineralreiche ist es fast in allen Mineralien als begleitender und in vielen (Eisenerzen) als wesentlicher Bestandtheil vorhanden. Es ist in allen natürlichen Wässern enthalten, ferner ein niemals fehlender Bestandtheil der Ackerkrume. Aus dem Erdboden bez. dem Wasser wird das Eisen von den Pflanzen aufgenommen. Eisen ist ein organogener Bestandtheil der Pflanzen. Es ist ein wesentlicher Bestandtheil des Chlorophylls, an welches bekanntlich der Assimilationsvorgang gebunden ist. Mit der vegetabilischen Nahrung und dem Wasser gelangt das Eisen in den thierischen Organismus. In diesem hat es unzweifelhaft eine ebenfalls sehr wichtige Funktion. Eisen ist in allen Organen und Sekreten des Thierorganismus enthalten, z. B. in Milch, Eiern, Haaren, Federn, Galle, Gallensteinen, Horn, Muskelfleisch, Knorpel, Knochen, Nerven, vor allem aber im Blute.

Im Blute bildet das Eisen, in der Form des Hämoglobins, fast ausschliesslich den Inhalt der farbigen Blutkörperchen, deren Menge zu derjenigen des Eisens in einem konstanten Verhältnisse steht. Die Eisenmenge im Blute eines 70 kg schweren Mannes schätzt Gorup-Besanez auf 3,077 gr.

Der Bestand des Organismus ist an das Vorhandensein einer gewissen Menge von Eisen geknüpft. Die im Verlaufe des Stoffwechselvorganges täglich ausgeschiedenen, wenn auch kleinen Mengen von Eisen müssen dem Organismus wieder ersetzt werden. Dies geschieht auf dem Wege der Nahrungsaufnahme. Nach Boussingault genügen täglich 0,059—0,061 gr Eisen, um den Bedarf des menschlichen Körpers an Eisen zu decken und diese Menge wird dem Organismus unter normalen Bedingungen mit der Nahrung zugeführt.

Bei gewissen krankhaften Zuständen des Körpers genügt das mit der Nahrung eingeführte Eisen nicht, um den Eisenbedarf zu decken; in solchen Fällen wird das Eisen als Medikament eingeführt.

Principiell ist zu beachten, dass nur ein verschwindend geringer Procentsatz des in der Form von Arzneien eingeführten Eisens zur Resorption gelangt, der Rest wird, und zwar hauptsächlich durch die Faeces als Schwefeleisen, in Spuren auch durch den Urin wieder ausgeschieden. Abgesehen von den örtlichen Wirkungen, welche gewissen Eisenpräparaten eigen ist, ist die entfernte Wirkung des (resorbirten) Eisens eine tonisirende, d. h. es bessert sich die Zusammensetzung des Blutes, damit zugleich die Ernährung der einzelnen Organe, wodurch Hebung des Allgemeinbefindens eintritt.

Ueber die Art der Resorption stellt man sich vor, dass die in den Magen gebrachten oder daselbst entstandenen löslichen Eisenverbindungen sich mit dort befindlichen Eiweissstoffen zu Albuminaten verbinden und dass diese zur Resorption gelangen.

Lösliche Ferrioxydsalze sollen unlösliche Albuminate, lösliche Ferrooxydsalze dagegen lösliche Albuminate liefern, indessen ist erwiesen, dass im Magen die Ferroalbuminate in Ferrialbuminate übergehen und dann erst zur Resorption gelangen, dass überhaupt das Eisen nur als Ferrioxyd in das Blut übergeführt wird.

Das metallische Eisen wird durch die Säuren des Magensaftes zunächst unter Wasserstoffentwickelung in Ferrosalze verwandelt und gelöst, die Ferrosalze müssen daher erst durch Sauerstoffaufnahme in Ferrisalze übergeführt werden, ehe sie zur Resorption fähig sind.

Durch die Einwirkung des pankreatischen Saftes und der Galle werden die in den Darm gelangenden Eisenverbindungen in Schwefeleisen, welches die Exkremente grünschwarz färbt, übergeführt, nur ein kleiner Theil des Eisens tritt in die Blutbahn über. Wo und in welcher Form dies geschieht, entzieht sich bis jetzt der genaueren Kenntniss.

Früher bevorzugte man die Eisenoxydulverbindungen, weil man diese für leichter resorbirbar hielt. Nachdem man jedoch erkannt zu haben glaubte, dass sämmtliche Eisenpräparate schliesslich doch in Form von Oxydverbindungen resorbirt werden, wobei sie den Magen noch dazu durch Sauerstoffentziehung schädigen, griff man auf die Oxydverbindungen zurück. Von diesen bevorzugt man neuerdings wieder jene, welche das Eisen in solcher Form enthalten, dass dasselbe mit den Eiweissverbindungen des Magens entweder gar keine oder wenigstens keine unlösliche Verbindung eingeht, z. B. *Liq. Ferri albuminati*, *Liquor Ferri peptonati* u. s. w.

Metallisches Eisen (als *Ferr. pulv.* oder *Ferr. reduct.*) gilt zur Zeit als eine wenig empfehlenswerthe Form, erstlich deswegen, weil das bei seiner Auflösung entstehende Wasserstoffgas Blähungen verursacht, ferner aber auch deswegen, weil zunächst Ferrosalze gebildet werden, welche Sauerstoff absorbiren und dadurch angeblich den Magen belästigen. Die nämliche unerwünschte Wirkung kommt natürlich den Eisenoxydulsalzen an sich zu.

Sauer reagirende gelöste Eisenverbindungen, in die Mundhöhle eingeführt, wirken auflösend auf die Zahnsubstanz und gehen mit Bestandtheilen des Speichels unlösliche Verbindungen ein, welche sich in schwärzlicher Substanz auf den Zähnen ablagern. Nicht sauer reagirende Eisenlösungen bewirken diesen Uebelstand bei normal alkalisch reagirendem Speichel nicht.

Die **Anwendung** des Eisens ist in allen den Fällen angezeigt, wo der Eisengehalt des Blutes (die rothen Blutkörperchen) gemindert ist. Daher gelten die Eisenpräparate als Heilmittel bei Bleichsucht, nach Säfte- und Blutverlust, anämischen Zuständen, Veitstanz, Körperschwäche, Gliederzittern, Migräne, Facialschmerz, Krämpfen, Hysterie, Schleimflüssen jeder Art, übermässigen Schweissen, ferner bei allen Krankheiten, zu deren Heilung eine kräftige Blutbereitung gefordert ist, wie bei Krebs, allen kachectischen Zuständen, Skropheln, Rhachitis etc. Contraindicirt ist der Eisengebrauch (ausgenommen in sehr geringen Gaben) bei allgemeiner Vollblütigkeit, entzündlichen, fieberhaften und gastrischen Leiden.

Ferrum reductum.

Reduzirtes Eisen; Ferrum Hydrogenio reductum s. redactum;
Fer réduit par l'hydrogène; Reduced iron.

Graues, glanzloses, in 100 Theilen mindestens 90 Theile metallisches Eisen enthaltendes Pulver, welches vom Magnete angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

1 g reducirtes Eisen werde mit 30 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure übergossen. Das hierbei entweichende Gas darf beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre einen mit Bleiacetatlösung benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht verändern. Zündet man das Gas an, so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecke zeigen.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von 1 g reduzirtem Eisen darf nicht mehr als 0,01 g betragen. — 10 ccm Wasser, mit 2 g des Präparates geschüttelt, dürfen Lackmuspapier nicht verändern.

1 g werde mit 50 ccm Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. 10 ccm des Filtrates werden zunächst mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Röthung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung, welche auch durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, 1 g Kaliumjodid zugegeben. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Geschichtliches. Das durch Wasserstoffgas reducirte Eisen wurde im Jahre 1840 von Quevenne und Miquelard als Arzneisubstanz empfohlen und von ersterem als Specialität und gewöhnlich sehr unrein in den Handel gebracht. Daher trug das Präparat auch den Namen *Fer de Quevenne.*

Das reducirte Eisen ist nicht, wie man aus dem Namen eigentlich schliessen sollte, reines metallisches Eisen, sondern ein Gemisch von metallischem Eisen mit Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4.

Darstellung. Dieselbe ist keine schwierige und besteht im Wesentlichen in der Darstellung eines reinen, trocknen Ferrimonohydrats $Fe_2O_4H_2$ und in der Erhitzung desselben im reinen Wasserstoffstrome bei mindestens 500° C. bis zur Rothglut und im Erkaltenlassen des reducirten Eisens im Wasserstoffstrome.

Das Ferrihydroxyd (Ferrimonohydrat) wird durch Eingiessen einer warmen Ferrichloridlösung in eine stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser und Trocknen desselben bei 110—120° C. erlangt.

Die zweite Aufgabe zur Erlangung eines reinen reducirten Eisens ist die Erzeugung eines anhaltenden Stromes reinen und trocknen Wasserstoffgases. Dieses Gas, aus der Einwirkung einer verdünnten englischen Schwefelsäure auf gewöhnliches Zinkmetall gewonnen, kann Schwefelwasserstoff (aus Schwefligsäure enstanden) und auch Arsenwasserstoff enthalten. Der erste dieser Stoffe erzeugt Schwefeleisen, der andere Arseneisen. Es wird die Reinigung des Wasserstoffgases erreicht, wenn man es zunächst durch eine Lösung von Bleiacetat in dünner Aetznatronlauge, dann durch eine Kupfersulfatlösung und endlich durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Die Bleilösung beseitigt den Schwefelwasserstoff, die Kupferlösung das Arsenwasserstoffgas, die Schwefelsäure die Feuchtigkeit.

Ueber das in einem Rohre aus Glas, Porzellan oder Eisen in dünner Lage ausgebreitete trockene, zu Pulver zerriebene Ferrihydrat, durch mässige Hitze langsam rothglühend gemacht und in diesem Zustande erhalten, leitet man das Wasserstoffgas so lange, als dieses letztere als Wasserdampf oder mit Feuchtigkeit beladen ausströmt.

Ist die Ausströmungsöffnung verengt, so darf man nur eine kalte Glasscheibe in den Gasstrom bringen, um an dem Wasserbeschlage die noch unvollendete Reduktion zu erkennen.

Wird während der Reduktion die Temperatur des Eisenoxydes nicht bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so kann das Eisen pyrophorisch werden, d. h. es entzündet sich und verglimmt zu Eisenoxyd, wenn es selbst in völlig erkaltetem Zustande mit der Luft in Berührung kommt.

Wird andererseits die Temperatur über dunkle Rothgluth hinaus erhöht, so ist zwar die Bildung pyrophorischen Eisens ausgeschlossen, dafür aber die Gefahr vorhanden, dass man nicht ein zartes lockeres, sondern ein zusammengesintertes Präparat erzielt.

Diese Schwierigkeiten, ferner der Umstand, dass man zur Herstellung nur einigermaassen grösserer Mengen sehr complicirte und ausgedehnte Apparate bedarf und schliesslich doch nur ein mangelhaftes Präparat erzielt, sind die Ursache dafür, dass zur Selbstdarstellung des reducirten Eisens für den gewöhnlichen Bedarf nicht zugeredet werden kann.

Dagegen empfiehlt es sich wohl, zur Erläuterung des Reduktionsvorganges oder zu Uebungszwecken kleine Mengen von reducirtem Eisen darzustellen. Für Experimente im kleinsten Maassstabe benutzt man als Reduktionsgefässe „Kugelröhren aus schwer schmelzbarem Glase“; wer über einen Verbrennungsofen oder eine ähnliche Vorrichtung verfügt, kann schwer schmelzbare Glasröhren (sog. Verbrennungsröhren) benutzen.

Vorgang. Die Reduktion des Eisenoxydes durch Wasserstoff lässt sich durch nachfolgende einfache Gleichung veranschaulichen:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + 3H_2 = 3H_2O + \underset{\text{Eisen.}}{Fe_2}$$

Wie indess schon erwähnt wurde, ist das sog. reducirte Eisen nicht reines metallisches Eisen, sondern eine Mischung von Eisenmetall mit Eisenoxyduloxyd. Es frägt sich nun, wie das zu erklären ist?

Wasserstoffgas wirkt noch bei 270—280° auf Eisenoxyd nicht ein. Erst zwischen 280—300° beginnt das Wasserstoffgas reducirend auf das Eisen einzuwirken und zwar wird das Eisenoxyd zunächst zu Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 reducirt:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{3\,[Fe_2O_3]} + H_2 = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd.}}{2\,[Fe_3O_4]} + H_2O$$

Das entstandene Eisenoxyduloxyd wird zwischen 400 und 500° allmählich, bei höheren Temperaturen schneller zu metallischem Eisen reducirt. Die Schwierigkeit liegt nun darin, die richtige Temperatur einzuhalten und deshalb zieht man es vor, ein lockeres Präparat mit einem geringen Gehalt an Eisenoxyduloxyd zu erzeugen, anstatt ein metallreicheres, aber dafür zusammengesintertes Produkt zu gewinnen. Früher begnügte man sich mit einem Gehalte von 75 Proc. Eisenmetall, aber schon die Pharm. Germ. II. setzte ihre Forderung auf 90 Proc. metall. Eisen herauf.

Surrogate des reducirten Eisens. Man hat versucht, an Stelle des durch Wasserstoff reducirten Eisens anders bereitete Präparate zu setzen:

a) An Stelle von Wasserstoff hat man in Frankreich Leuchtgas zum Reduciren benutzt. Das reducirte Eisen ist kohlenstoffhaltig und, wenn das Leuchtgas nicht gereinigt wurde, enthält es auch Schwefeleisen.

b) Nach Zaengerle wird Ferrooxalat mit Kaliumferrocyanid und Kaliumcarbonat geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das entstandene reducirte Eisen durch Auswaschen mit Wasser gereinigt. Es enthält viel Kohlenstoff. Da sich beim Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit Kaliumcarbonat Cyankalium bildet, so liegt hier die Gefahr einer Verunreinigung durch Cyankalium vor.

c) An Stelle von b verwendet man auch das feinpulvrige Eisen, welches bei der Darstellung von Cyankalium durch Schmelzen von Ferrocyankalium als Nebenprodukt erhalten wird.

d) Elektrolytisch dargestelltes Eisen. Eisen, welches aus ammoniaksalzhaltigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden wird, ist nicht rein, sondern enthält kleine Mengen von Stickstoff, in noch unbekannter Weise gebunden.

Eigenschaften. Das reducirte Eisen ist ein glanzloses graues Pulver, welches je nach dem Gehalt an Eisenoxyduloxyd mehr oder weniger dunkel, übrigens spezifisch leichter als das gepulverte Eisen ist. An der Luft erhitzt verglimmt es — und zwar wegen der feineren Vertheilung erheblich lebhafter als das gepulverte Eisen — zu Eisenoxyduloxyd. Vom Magnete wird es angezogen, weil sowohl das Eisenmetall als auch das Eisenoxyduloxyd (= Magneteisenstein) die Eigenschaft besitzt, magnetisch zu werden. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung geruchlosen Wasserstoffgases zu einer fast farblosen oder schwach blaugrünlichen Flüssigkeit, welche Eisenchlorür nebst Spuren von Eisenchlorid enthält.

Prüfung. Es wird im Allgemeinen auf die nämlichen Verunreinigungen geprüft wie bei *Ferrum pulveratum*, doch sind die Anforderungen etwas strengere; ausserdem wird bei der Bestimmung des Eisengehaltes nicht das Gesammteisen, sondern nur das als Metall vorhandene Eisen bestimmt.

1. 1 gr reducirtes Eisen werde in ein Kölbchen von etwa 75 ccm Fassungsraum gebracht und wie bei *Ferrum pulveratum* S. 648 näher angegeben ist, verfahren: Das aus dem engen Glasrohre entweichende Gas darf einen mit Bleiacetatlösung befeuchteten, dicht an die Ausströmungsöffnung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden überhaupt nicht verändern, es muss also frei von Schwefelwasserstoff sein, das reducirte Eisen darf kein Schwefeleisen enthalten. Die Prüfung auf Arsen wird in der gleichen unzulänglichen Weise ausgeführt wie bei *Ferrum pulveratum.*

2. Man löse 1 gr reducirtes Eisen unter Erwärmen in einer Mischung von je 8 gr Salzsäure und Wasser. Ein hinterbleibender Rückstand ist auf gewogenem Filter zu sammeln und nach genügendem Auswaschen zu trocknen und zu wägen. Sein Gewicht darf nicht mehr als 0,01 gr betragen = 1 Proc.

3. 10 ccm Wasser, mit 2 gr reducirtem Eisen geschüttelt, dürfen rothes Lackmuspapier nicht bläuen, andernfalls enthält das Präparat Alkalicarbonat ($Na_2 CO_3$). Die Verunreinigung stammt wahrscheinlich daher, dass zur Darstellung des Eisenhydroxydes Natriumcarbonat benutzt und dieses nicht völlig ausgewaschen wurde.

4. Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen[1]). Dieselbe beruht darauf, dass durch Quecksilberchlorid nach der Gleichung

$$2\,Hg\,Cl_2 + Fe = 2\,Hg\,Cl + Fe\,Cl_2$$

nur das als Metall vorhandene Eisen, nicht aber die Oxyde des Eisens in Lösung gebracht werden. Man digerirt also in einem 100 ccm-Kölbchen mit Marke 1 gr reducirtes Eisen mit 5 gr zerriebenem Quecksilberchlorid unter Luftabschluss und häufigem Umschwenken 1 Stunde lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trocknes Filter. 10 ccm des Filtrates werden darauf, wie unter Ferr. carbonic. saccharat. S. 635 näher angegeben, zur Eisenbestimmung benutzt.

Da 1 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 gr metall. Eisen anzeigen, so entsprechen 16 ccm der Lösung

$$16 \times 0{,}0056 = 0{,}0896 \text{ gr Fe.}$$

Da diese Menge der vorgenommenen Verdünnung wegen in 0,1 gr des Präparates enthalten sein soll, so ergiebt sich für das reducirte Eisen ein Mindestgehalt von 89,6, also rund 90 Proc. an metallischem Eisen.

Aufbewahrung. Da man mit der Möglichkeit zu rechnen hat, dass das reducirte Eisen rostet, so bewahre man es in gut geschlossenen Gefässen, vor feuchter Luft geschützt.

Anwendung. Für das reducirte Eisen gilt das nämliche, was über *Ferrum pulveratum* gesagt wurde. Doch steht das reducirte Eisen wegen seiner feineren Vertheilung bei vielen Aerzten in dem Ansehen, leichter resorbirt zu werden als das Eisenpulver.

Ferrum sesquichloratum.

Eisenchlorid; krystallisirtes Eisenchlorid; Ferrichlorid; Ferrum muriaticum oxydatum; Perchlorure de fer; Perchloride of iron.

1000 Theile Eisenchloridlösung werden auf dem Wasserbade auf 483 Theile eingedampft, und der Rückstand in einer bedeckten Schale an einen kühlen, trockenen Ort gestellt, bis er vollständig erstarrt ist.

Gelbe, krystallinische, trockene, an feuchter Luft bald zerfliessende, in gelinder Wärme schmelzende Masse, welche in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist löslich ist.

Die Lösung von 1 Theile des Präparates in 1 Theile Wasser entspreche den Anforderungen an die Reinheit der Eisenchloridlösung.

Geschichtliches. Eisenchlorid wird häufig als Sublimat in den Kratern der Vulkane gefunden. Die Alchemisten bereiteten es durch Sublimation aus Eisenvitriol und Kochsalz. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert scheint es schon gekannt zu

---

[1]) Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Menge von rund 2,5 gr Quecksilberchlorid (= 50 ccm der 5 proc. Lösung) ist zur Auflösung des metallischen Eisens nach obiger Formel unzureichend.

haben. Im 17. Jahrhundert stellte man es als concentrirte Flüssigkeit, *Oleum Martis*, dar.

Chemie. Eisenchlorid im festen Zustande ist in mehreren Formen bekannt.

a) Wasserfreies Eisenchlorid, $Fe_2 Cl_6$, wird gewonnen durch Erhitzen von Eisendraht in einem Strome von trockenem Chlorgas. Das entstandene Eisenchlorid verflüchtigt sich und setzt sich in den kälteren Theilen des Apparates in Form cantharidenglänzender Krystallblättchen ab. Dieselben sind sehr hygroskopisch und verflüchtigen sich schon bei wenigen Graden über dem Siedepunkte des Wassers.

b) Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid, $Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$, wird erhalten, wenn man eine genau 60 Proc. wasserfreies Eisenchlorid enthaltende wässrige Lösung an einem kühlen, trockenen Orte sich selbst überlässt. Die Lösung erstarrt dann allmählich zu einer gelben Krystallmasse der Zusammensetzung $Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$. Diese Verbindung ist das Präparat des Arzneibuches.

c) Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid, $Fe_2 Cl_6 + 5 H_2 O$, wird erhalten, wenn man die oben erwähnte gelbe Krystallmasse über Schwefelsäure sich selbst überlässt. Die Krystallmasse wird alsdann zunächst wieder flüssig und bei weiterem Abdunsten von Wasser scheiden sich alsdann aus der Lösung rothe warzenartige Krystallmassen der Zusammensetzung $Fe_2 Cl_6 + 5 H_2 O$ (auch $6 H_2 O$) aus. Es entsteht ausserdem direkt, wenn man eine Eisenchloridlösung über die vorher angegebene Concentration von 60 Proc. $Fe_2 Cl_6$ hinaus an einem warmen Orte abdunsten lässt.

Darstellung. Dieselbe bietet, wenn man von der Eisenchloridlösung (Liquor ferri sesquichlorati) des Arzneibuches ausgehen kann, keine Schwierigkeiten.

Man bringt 1000 Th. Eisenchloridlösung in eine tarirte Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade ein, bis der Rückstand noch 483 Th. beträgt. Alsdann stellt man die Schale nebst Inhalt unter Bedecken mit einer Glasglocke oder einer geeigneten Schüssel oder einem Topfe, an einen kühlen, trocknen Ort, worauf der Inhalt nach dem Erkalten innerhalb 1—2 Tagen meist ohne Weiteres erstarren wird. Befördern kann man das Erstarren, wenn man die auf etwa 10—12° erkaltete Masse mit einem Glasstabe bisweilen umrührt oder noch besser, wenn man einige Bruchstücke krystallisirtes Eisenchlorid von einer anderen Darstellung hineinbringt. Ist die Masse fest, so erhitzt man unter geschicktem Wenden über einer Weingeistflamme die Wandungen des Gefässes, und das Salz lässt sich leicht in Form eines Kuchens herausnehmen. In einem starken, aber kalten und trocknen Porzellanmörser zerstösst man es in Stücke und bringt diese sofort in trockne Gläser, welche mit Sorgfalt dicht zu verstopfen sind.

Eigenschaften. Das krystallisirte Eisenchlorid des Arzneibuches enthält 40 Proc. Krystallwasser und 60 Proc. $Fe_2 Cl_6$. Es bildet gelbe, strahlig, drusig oder warzig krystallinische trockne Massen, die leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, sehr hygroskopisch sind, an der Luft zerfliessen, durch Sonnenlicht zum Theil in Eisenchlorür verwandelt werden und zwischen 35 und 40° C. schmelzen. Die Lösungen reagiren sauer.

Wesentlich für die Brauchbarkeit des Präparates ist der Umstand, dass es sich in gleichen Theilen Wasser klar auflöst. Grössere Mengen Eisenoxychloride, welche entstehen, wenn die Eisenchloridlösung bei zu hoher Temperatur und zu weit eingedampft wurde, hinterbleiben beim Auflösen in Aetherweingeist als unlöslicher Bodensatz.

Beim andauernden Erhitzen bez. Destilliren des Präparates entweichen anfangs Wasser und Chlorwasserstoff; alsdann sublimirt wasserfreies Eisenchlorid und im Rückstande hinterbleibt basisches Eisenchlorid (= Ferrioxychlorid).

Eine Lösung des Präparates, im Verhältniss von 1 + 1 dargestellt, entspreche in ihrer Reinheit der Eisenchloridlösung (s. *Liquor Ferri sesquichlorati*).

Aufbewahrung. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften bewahre man das krystallisirte Eisenchlorid in gut verschlossenen Gefässen auf. Am zweckmässigsten sind nicht zu grosse Gefässe, welche man mit Korken verschliesst; die letzteren sind zweckmässig noch mit Paraffin zu dichten. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes wähle man einen kühlen Aufbewahrungsort und wegen der Lichtempfindlichkeit des Präparates bewahre man es vor Tageslicht geschützt auf.

Anwendung. Man giebt das krystallisirte Eisenchlorid zu 0,05—0,1—0,15 gr einige Male des Tages in Pillen in Verbindung mit Chinaalkaloidsalzen, Pepsin, bitteren und aromatischen Mitteln. Ein gutes Constituens ist Pulvis rad. Gentianae mit sehr wenig Altheewurzelpulver nebst etwas Glycerin oder Extrakten von Musconsistenz. Im Uebrigen vergleiche man *Liq. Ferri sesquichlorati.*

Ferrum sulfuricum.

Ferrosulfat; Schwefelsaures Eisen; Schwefelsaures Eisenoxydul; Reiner Eisenvitriol; Vitriolum Martis purum; Sulphate ou Protosulphate de fer; Sulphate of iron.

2 Theile Eisen werden mit einer Mischung aus 3 Theilen Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser übergossen.

Die noch warme Lösung wird, sobald die Gasentwickelung nachgelassen hat, in 4 Theile Weingeist filtrirt, welchen man in kreisender Bewegung erhält. Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepresst und auf Filtrirpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet.

Ein krystallinisches, an trockener Luft verwitterndes Pulver, welches sich in 1,8 Theilen Wasser mit grünlichblauer Farbe löst. Selbst eine sehr verdünnte Lösung des Salzes giebt mit Kaliumferricyanidlösung einen tiefblauen und mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

Werden 2 g des Salzes in wässeriger Lösung mit Salpetersäure oder Bromwasser oxydirt und dann mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das farblose Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, auch beim Abdampfen und Glühen einen wägbaren Rückstand nicht geben.

Geschichtliches. Eisenvitriol hat man schon zu Moses Zeiten gekannt und zum Färben der Gewebe und zu Tinten verbraucht. Bis vor 200 Jahren kam nur der aus den Schwefelkiesen gewonnene Vitriol in den Handel. Die Vorschrift zur Darstellung des reinen Ferrosulfates ist unverändert der Pharm. Germ. II. entnommen.

Darstellung. Reines Ferrosulfat aus dem käuflichen Eisenvitriol etwa durch Umkrystallisiren darzustellen, ist aus dem Grunde nicht möglich, weil die den Eisenvitriol verunreinigenden Salze ($MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$) zum Theil

isomorph mit dem Ferrosulfat sind, oder doch mit demselben aus Lösungen herauskrystallisiren. Man greift daher auf das Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure zurück.

Als Ausgangsmaterial wähle man Schmiedeeisen, am besten Eisendraht, welcher durch Abreiben mit Glaspapier vom Roste befreit ist, an dessen Stelle auch eiserne Nägel.

800 Th. dest. Wasser werden in einem Glaskolben in wirbelnde Bewegung gesetzt und dazu vorsichtig 300 Th. reine conc. Schwefelsäure gegeben. Dieser noch heissen Mischung setzt man nach und nach 200 Th. abgeriebenen Draht in kleinen Bündeln hinzu. Unter lebhafter Wasserstoffgasentwickelung erfolgt die Lösung des Eisens. Da der Wasserstoff Spuren von Arsen- und Schwefelwasserstoff enthält, so hüte man sich, davon einzuathmen und nehme die Operation entweder in einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vor, auch halte man Feuer oder Flammen fern. Der Kolben, in welchem die Lösung vorgenommen wird, darf von der verdünnten Säure nur zu $^1/_3$ gefüllt sein. 200 Th. Eisen erfordern 360 Th. conc. Schwefelsäure zur Lösung, das Arzneibuch schreibt aber nur 300 Th. Säure vor, um Eisen im Ueberschuss gegenwärtig zu halten, wodurch eine Ferrisalzbildung zurückgehalten wird. Nachdem alles Eisen eingetragen und nach geraumer Zeit ein Aufsteigen von Wasserstoffbläschen nicht mehr zu erkennen ist, wird die auf höchstens 25° C. erkaltete Eisenlösung in ein Filter gegeben, welches so placirt ist, dass das Filtrat in 400—500 Th. Weingeist, welcher mittels eines Spatels oder Stabes in einer rotirenden Bewegung erhalten wird, hineintropft.

Wäre die Säure völlig mit Eisen gesättigt und enthielte die Lösung nicht freie Schwefelsäure, so würde die Oxydation, die Bildung von Ferrisalz, sofort vor sich gehen, die aus dem Filter langsam abtropfenden Theile würden gelblich gefärbt sein und das sich im Weingeist ausscheidende Ferrosulfat würde Ferrisalz enthalten. Die Vorschrift des Arzneibuches ist nun nicht ganz klar. Auf der einen Seite nämlich sind die Verhältnisse so gewählt, dass das Eisen der Schwefelsäure gegenüber im Ueberschusse ist. Auf der anderen Seite aber ist nicht gesagt, ob die Auflösung des Eisens oder die Absättigung der Schwefelsäure abgewartet werden soll. Ja es scheint sogar, als ob die Verf. die Absicht hatten, die völlige Abstumpfung der Schwefelsäure zu vermeiden. Das vorhandene Wasser reicht nämlich nicht hin, um die Gesammtmenge des aus der vorhandenen Schwefelsäure und dem dazu nöthigen Eisen gebildeten Ferrosulfates in Lösung zu halten, es scheidet sich daher Ferrosulfat auf den Drahtstücken krystallinisch ab, und der Auflösungsvorgang wird dadurch unterbrochen. Arbeitet man also nach den Verhältnissen des Arzneibuches, so wird man schliesslich doch noch eine etwas freie Schwefelsäure enthaltende Ferrosulfatlösung erzielen.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\=56}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\=98}}{H_2SO_4} + 7\,H_2O = H_2 + \underset{\substack{\text{kryst. Ferrosulfat}\\=278.}}{FeSO_4 + 7\,H_2O}$$

Bei einer Wärme von 15—30° C. scheidet sich aus dem Weingeist nur das normale Ferrosulfat mit $7\,H_2O$ aus. Ueber 30° C. bilden sich im Weingeist Anfangs Krystalle mit 5 und 6 Mol. H_2O und dann folgen mit der Verdünnung Schritt haltend die Krystalle mit $7\,H_2O$.

Das ausgeschiedene Krystallmehl sammele man nicht in einem Filter, sondern in einem leinenen Colatorium, wasche es hier mit verd. Weingeist genügend aus, um es von freier Säure zu befreien, und presse es zusammengelegt mittels der Presse sanft aus, um es dann zwischen einer nicht zu dünnen Lage Fliesspapier nochmals einer Pressung auszusetzen. Diese Operation ist nochmals mit einer frischen Schicht Fliesspapier zu wiederholen. Dann breite man das Salz auf Fliesspapier aus und mische es öfter durch, damit der letzte Weingeistrest zur Verdunstung gelange. Kann dies im direkten Sonnenlichte, im Sonnenscheine, geschehen, so findet schnellere Trocknung statt, und eine Ferrisulfatbildung (Oxydation) ist sicher ausgeschlossen. Ein langes Liegen in dem Sonnenscheine ist zu vermeiden, denn durch die Wärme tritt leicht Verwitterung der kleinen Krystalle ein.

Wegen der Möglichkeiten des Verwitterns und der Oxydation ist das Trocknen der Krystalle nach Möglichkeit zu beschleunigen; das gut lufttrockne Salz aber ist sofort in trockne Gläser unterzubringen.

Die Vorgänge bei der Darstellung sind leicht zu interpretiren. Zunächst erzeugt man nach der oben angegebenen Gleichung eine concentrirte Lösung von Ferrosulfat. Durch das Hineinfiltriren in Weingeist wird das Ferrosulfat, welches in Weingeist unlöslich ist, einfach physikalisch niedergeschlagen. Der Zweck dieser Operation ist, das Ferrosulfat in kleinen Kryställchen zu erhalten, welche sich leicht auswaschen lassen, ferner die Operation des Krystallisirens und Trocknens nach Möglichkeit abzukürzen. Das später folgende Nachwaschen mit Weingeist hat den Zweck, die noch anhaftende freie Schwefelsäure zu beseitigen.

Will man grosse Krystalle von Ferrosulfat erzielen, so muss man das Salz aus der heissen conc. wässrigen Lösung anschiessen lassen.

In der sauren Lösung schiessen die Vitriolkrystalle in bläulichgrünen, in der nicht angesäuerten in grünlichen Krystallen an, indem sie im letzteren Falle mehr oder weniger Ferrisalz enthalten.

Eigenschaften. Ferrosulfat, aus wässriger Lösung krystallisirt, bildet zusammenziehend schmeckende, durchsichtige, blass grünlichblaue, schief rhomboïdische Krystalle (dem monoklinen System angehörend). Das offizinelle Ferrosulfat bildet ein weisslich-blass-blaugrünliches Krystallmehl. Das Salz ist bei mittlerer Temperatur in 1,8 Th., bei 100° C. in 0,3—0,5 Th. Wasser löslich, in Weingeist und Aether aber unlöslich. Die wässrige Lösung ist blass grünlichblau, reagirt sehr schwach sauer und verwandelt sich unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft allmählich in eine Ferroferrisalzlösung, welche eine braungelbe Farbe hat und ein gelbes basisches schwefelsaures Salz (Ferroferrioxysulfat) absetzt. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle des Ferrosulfats allmählich, bei einer Temperatur von 30—40° ziemlich schnell, zu einer fast weissen Masse. Sind die Krystalle feucht oder befinden sich dieselben in feuchter Luft, so werden sie braungelb unter Bildung von Ferroferrioxysulfat. Erhitzt schmelzen die Krystalle, lassen bei 100° $^6/_7$ ihres Krystallwassers abdunsten, verlieren aber erst zwischen 250—300° C. das letzte $^1/_7$ Krystallwasser, das sogenannte Constitutionswasser.

Das aus seiner conc. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen anschiessende Ferrosulfat enthält 45,32 Proc. oder 7 Mol. Krystallwasser und erhält die Formel $FeSO_4 + 7\,H_2O$, Mol.-Gew. = 278. Eine gleiche Zusammensetzung hat das durch gestörte Krystallisation gewonnene oder durch Weingeist aus der wässrigen Lösung gefällte Salz. Mitscherlich hat beobachtet, dass aus einer conc. Lösung bei 80° ein Salz in geraden rhombischen Säulen mit 4 Mol. Wasser anschiesst. Dieses Salz soll auch erhalten werden, wenn man Ferrosulfatkrystalle in Weingeist kocht. Beim Erhitzen verliert das Ferrosulfat Anfangs das Wasser, dann bildet sich unter Entweichen von Schwefligsäuregas Ferrioxysulfat, bei noch höherer Temperatur entweicht Schwefelsäure und zuletzt bleibt Eisenoxyd, das sogenannte *Colcothar Vitrioli, Caput mortuum,* Todtenkopf, zurück.

Prüfung. Obgleich das krystall. Ferrosulfat kaum zu verwechseln ist, so giebt das Arzneibuch doch nachfolgende Identitätsreaktionen: Selbst eine sehr verdünnte wässrige Lösung des Salzes z. B. 1 : 500 giebt mit Kaliumferricyanidlösung einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau, mit Baryumnitratlösung einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat. Beide Niederschläge sind in Salzsäure unlöslich. Ihr Entstehen zeigt an, dass ein Oxydulsalz des Eisens bez. ein Sulfat vorliegt. Von Prüfungen auf Verunreinigungen sind die folgenden vorgeschrieben.

1. Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues

Lackmuspapier. Da der Schwerpunkt hier auf den letzten Satz zu legen ist, so sei nochmals betont, dass es eine Eigenthümlichkeit des Ferrosulfates ist, schwach sauer zu reagiren; es würde demnach nur aus stark saurer Reaktion auf Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu deuten sein.

2. Es werden 2 gr Ferrosulfat in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Bromwasser oxydirt. Wird diese Lösung hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt, also alles Eisen ausgefällt, so darf das Filtrat a) nicht gefärbt sein; eine Blaufärbung würde Kupfer anzeigen; b) durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; ein weisser Niederschlag würde Zinksulfid sein; c) beim Abdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Derselbe könnte aus Magnesia- oder Alkalisalzen bestehen.

Diesen Prüfungen wäre noch die folgende anzuschliessen: 1 gr Ferrosulfat mit 5 ccm Natronlauge erwärmt, darf den Geruch nach Ammoniak nicht verbreiten. Diese Prüfung würde eine Verwechselung mit dem ähnlich aussehenden Ferro-Ammoniumsulfat $Fe\,SO_4(NH_4)_2\,.\,SO_4 + 6H_2O$ nachweisen.

Aufbewahrung. Das offizinelle, durch Weingeist gefällte und gut abgetrocknete Salz hält sich in dicht verstopften, nicht zu grossen Glasflaschen vorzüglich, doch die geringste Feuchtigkeit, die geringste Säurespur, welche dem Salze anhängen, disponiren dasselbe zur Oxydation, und die Krystalle beschlagen rostfarbig und werden unansehnlich. Es ist also wesentlich, das gut trockne Salz in trockne und nicht zu grosse Gefässe zu füllen und diese gut zu verstopfen. Auf diese Weise hält sich das Präparat Jahre lang untadelhaft.

Anwendung. Das reine Ferrosulfat ist ein kräftiges Eisenmittel und beschränkt besonders die Absonderung der Schleimhäute der Verdauungswege. In grossen Gaben wirkt es ätzend und erzeugt Entzündung der Magenschleimhaut. Man giebt es innerlich zu 0,05—0,1—0,2 gr 3 bis 5 mal täglich bei inneren Blutungen, chronischen Katarrhen des Darmkanals, der Lungen und Urogenitalorgane, Chlorose, Wurmleiden. Aeusserlich wendet man es als Adstringens zu Einspritzungen, Waschungen etc. an bei Schleimflüssen, Nasenbluten, bei Auflockerungen der Bindehaut, bei Hornhautflecken etc. In der Pharmacie dient es zur Bereitung verschiedener Eisenpräparate und als Reagens.

Ueber die Wirkung des Eisens und seiner Präparate ist S. 650 das Nothwendigste angeführt.

Ferrum sulfuricum crudum.

Eisenvitriol; Grüner Vitriol; Kupferwasser; Roher Eisenvitriol; Ferrum sulphuricum crudum s. venale; Vitriolum Martis; Vitriolum viride; Vitriol de fer; Vitriol vert; Vitriol martial; Couperose verte; Green vitriol; Copperas.

Krystalle oder krystallinische Bruchstücke von grüner Farbe, meist etwas feucht, seltener an der Oberfläche weisslich bestäubt, mit 2 Theilen Wasser eine etwas trübe, sauer reagirende Flüssigkeit von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmacke gebend.

Die wässerige Lösung (1 = 5) darf einen erheblichen, ockerartigen Bodensatz nicht fallen lassen und muss nach dem Filtriren eine blaugrüne Farbe zeigen. Nach dem Ansäuern darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gebräunt werden.

Der seit den ältesten Zeiten bekannte rohe Eisenvitriol ist ein bedeutender Handelsartikel. Er ist nie rein, gemeiniglich mit schwefelsauren Salzen des Mangans, Zinks, Kupfers, der Alaunerde etc. verunreinigt. Eine gute Waare ist ziemlich durchsichtig, von bläulich-grüner oder grünlicher Farbe und trocken, hier und da mit weissgelblichem Staube beschlagen. Sie bildet grössere Krystallklumpen, untermischt mit einzelnen Krystallen und Bruchstücken derselben. Die grossen Krystalle sind die besten. Mit vielem Krystallgrus untermischte, kleinstückige, an der Oberfläche bräunlichgelbe, sowie eine schwärzlichdunkelgrüne (Schwarzvitriol) Waare ist zu verwerfen oder nur zur Bereitung der Gallustinte oder zu Desinfektionszwecken anwendbar.

Um dem Eisenvitriol die krystallinische Beschaffenheit und damit sein gutes Aussehen zu erhalten, bewahre man ihn nicht, wie man es nur zu oft antrifft, in Holzkästen, sondern in steinzeugnen oder gläsernen Gefässen auf.

Gewinnung. In den Gegenden, wo sich Lager von Schwefelkiesen oder Vitriolkiesen (Schwefeleisen, (FeS_2) finden, werden die nicht verwitterbaren Kiese (Vitriolschiefer) durch Rösten eines Theiles ihres Schwefels beraubt, indem man Haufen aus abwechselnden Lagen Schwefelkies und Brennmaterial anzündet, wobei ein Theil des Schwefels (als Schwefligsäure) entweicht und eine niedere Schwefelungsstufe des Eisens zurückbleibt. Dieser Rückstand oder auch verwitterbare Schwefelkiese (wie Stahlkies, Wasserkies) werden auf einem geneigten festgestampften Boden (Bühne) aus dichtem Thon in Haufen gebracht und diese von Zeit zu Zeit mit Wasser übergossen, wenn der Regen sie nicht hinreichend feucht erhält. Auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs schreitet der Oxydationsprozess (Verwitterung oder Vitriolbildung) des Schwefeleisens vor, oft so rasch, dass die Masse sich bedeutend erhitzt, sogar entzündet. Sobald sich eine beträchtliche Menge Eisenvitriol gebildet hat, was man durch die Salzausblühungen (Effloresciren) an der Oberfläche der Haufen erkennt, werden diese durch Uebergiessen mit Wasser ausgelaugt. Die Salzlösung fliesst von der Bühne in eigene Behälter, Sümpfe, in welche man altes Eisen legt, theils um die etwa gebildete freie Schwefelsäure zu sättigen, theils um gebildetes Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Die Rohlauge der Sümpfe wird nun in eisernen oder bleiernen Pfannen, in welche gleichfalls altes Eisen gelegt ist, concentrirt, durch Absetzenlassen von Beimischungen, wie Gips, Thon, Sand, Ferrioxyd, Ferrioxysulfat etc. befreit, dann bis zum Krystallisationspunkte abgedampft und in hölzernen Fässern, in welche Holzstäbchen gestellt sind, zum Krystallisiren gebracht. Die an Wänden und Boden sich absetzenden Krystallkrusten, Tafeln, sind weniger rein und schön als die an den Stäben sitzenden Krystalle (Trauben). In vielen Bergwerken findet man Eisenvitriol gelöst in den Grubenwässern. Enthalten diese zugleich Kupfer, so schlägt man dieses durch metallisches Eisen nieder, so dass neben Eisenvitriol zugleich Kupfer (Cementkupfer) gewonnen wird, wie z. B. zu Fahlun. Nach dieser Bereitungsmethode hat der Eisenvitriol den Namen „Kupferwasser“ erhalten. Enthalten die Schwefelkiese Zinkblende (Schwefelzink), so enthält der daraus gewonnene Eisenvitriol auch schwefelsaures Zink, dessen Abtrennung jedoch sehr schwierig ist. Häufig trifft man ihn mit Abkochungen der Erlenblätter oder der Eichenrinde gefärbt in dem Handel als „Schwarzvitriol“ an, weil manche unwissende Färber einem solchen Produkte den Vorzug geben.

Prüfung. Der Eisenvitriol soll mit der 4-fachen Menge Wasser eine blaugrüne, nur wenig ockerfarbenen Bodensatz (Ferrioxysulfat) bildende Lösung geben, welche nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich höchstens schwach bräunen, also nur geringe Spuren Kupfer enthalten darf. Diese Prüfung entspricht den Verhältnissen der Praxis. Auf einen Gehalt an Zinksulfat ist nicht Rücksicht genommen worden. Wegen der Aufbewahrung siehe das vorher Gesagte.

Anwendung. Das Arzneibuch hat den rohen Eisenvitriol aufgenommen wegen der Verwendung zu Bädern (25—50 gr auf ein Vollbad) und zur Desinfektion von Fäcalmassen. Zu letzterem Zwecke benutzt man ihn in concentrirter Lösung (1000 gr auf 2 cbm Fäcalmasse), auch als Pulver mit gleichviel zerfallenem Aetzkalk gemischt. Er wirkt dadurch desodorirend, dass er Schwefelwasserstoff und Ammoniak bindet und desinficirend, indem er die Entwickelung der Fäulnisserreger hemmt.

Ferrum sulfuricum siccum.

Entwässertes Ferrosulfat; Entwässertes schwefelsaures Eisen; Entwässerter Eisenvitriol; Protosulfate de fer desséché; Dry sulphate of iron.

100 Theile Ferrosulfat werden allmählich in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie 35 bis 36 Theile an Gewicht verloren haben.

Mittelfeines, weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver.

Das krystall. Ferrosulfat $FeSO_4 + 7 H_2O$ ist zusammengesetzt aus 54,68 Proc. wasserfreiem Ferrosulfat und 45,32 Proc. Wasser.

$FeSO_4$	152	54,68 Proc.
$7 H_2O$	126	45,32 -
	278	100,00 Proc.

Erhitzt man das krystallisirte Ferrosulfat bei etwa 30—40°, so verwittert es, indem die grünen Krystalle sich allmählich mit einer Schicht wasserärmeren Ferrosulfates überziehen. Beim andauernden Erhitzen auf 100° C. gehen 38,85 Proc. Wasser weg. Diese 38,85 Proc. Wasser entsprechen genau 6 Mol. Wasser, so dass das bei 100° getrocknete Salz die Zusammensetzung $FeSO_4 + H_2O$ hat. Dieses letzte Molekül Wasser geht erst bei 300° weg und zwar unter theilweiser Zersetzung des Salzes. Man hat es daher das „Constitutionswasser“ genannt. Die leicht austreibbaren 6 Mol. Wasser nennt man zum Unterschiede von dem letzten Molekül das „Krystallwasser“.

Die kunstgerechte Darstellung ist folgende: Man legt Ferrosulfat (als Krystallmehl) zwischen zwei Fliesspapierschichten, in ungefähr 0,5 cm dicker Schicht locker ausgebreitet an einen Ort, welcher 20—30° C. warm ist. In einer über 45° hinausgehenden Wärme würde das Salz schmelzen. Die Kryställchen verwittern bei lauer Wärme oberflächlich in kurzer Zeit und schmelzen dann, in die Wärme des Wasserbades gebracht, nicht mehr. In letzterer lässt man das Pulver unter bisweiligem Umrühren 1½—2 Tage, um es schliesslich noch eine Stunde hindurch im Sandbade bei ca. 120° C. zu erhitzen, nach welcher Zeit die Verdampfung der 6 Mol. Wasser sicher vollendet sein dürfte. Das in eine tarirte Porzellanschale übergeführte Salz wird wiederholt bezüglich seines Gewichtsverlustes controlirt und ist genügend entwässert, wenn 100 Th. auf 64 Th. reducirt sind. Völlig vom Krystallwasser ($6 H_2O$) befreit, beträgt der Rückstand 61,15 Proc.

Würde man das Krystallpulver sofort im Wasserbade auch mit aller Vorsicht langsam erwärmen, so kann dennoch leicht Schmelzung eintreten. Das geschmolzene Salz müsste erkaltet wieder zu einem Pulver zerrieben werden.

Die Prüfung erstreckt sich nur auf die Feststellung, dass das Präparat ein mittelfeines, weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver ist. Beim Auflösen in Wasser tritt Selbsterwärmung ein, aus der Lösung scheidet sich beim Abdunsten wieder krystall. Ferrosulfat $FeSO_4 + 7 H_2O$ aus.

Aufbewahrung. In wohlverkorkten Gefässen, da das Präparat begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dadurch allmählich wieder in krystall. Ferrosulfat übergeht.

Anwendung. Zur Darstellung von *Pilulae aloeticae ferratae.*

Flores Arnicae.

Arnikablüthen; Wohlverleih-; Wolferleiblüthen; Wolfsblume; Fellkrautblüthen; Johannisblumen; Fleurs d'Arnique; Arnica flowers.

Die Blüthenköpfchen der *Arnica montana*. Die zweireihige, behaarte Kelchhülle schliesst einen hochgewölbten, 6 mm im Durchmesser erreichenden, grubigen und behaarten Blüthenboden ein. Aus diesem erheben sich ungefähr 20 randständige, zehnnervige Zungenblüthen und zahlreiche, weit kürzere Scheibenblüthen, alle von rothgelber Farbe und vom Bau der Kompositenblüthen. Die borstigen, fünfkantigen Früchte sind bis 6 mm lang, gelblichgrau bis schwärzlich, von einem Kelchsaume aus scharfen, starren, bis 8 mm langen Haaren gekrönt.

Nur die vom Kelche und Blüthenboden befreiten Blüthen sind zu gebrauchen.

Der Geruch der Arnikablüthen ist schwach aromatisch, der Geschmack zugleich bitterlich.

Geschichtliches. Der gebräuchlichste deutsche Name hängt mit „Wolf“ zusammen und ist daher richtiger „Wolferlei“ zu schreiben, vor dem 12. Jahrh. kommt der Name „Wolfsgele“ oder „Wolfsgelb“ vor. — Die Blüthen sind ein altes, deutsches Volksmittel und wohl ursprünglich im Norden (nach Tabernaemontanus bei den Sachsen und in den Seestädten) im Gebrauch gewesen. Gegen Ende des 16. Jahrh. wurden sie von Franz Joel, Prof. in Greifswald, empfohlen, 1777 stellte sie Collin als Fiebermittel der Chinarinde gleich.

Abstammung und Beschreibung. *Arnica*[1]) *montana* L. (Familie der Compositae, Abtheilung der Tubuliflorae, Senecioneae), heimisch in West- und Mitteleuropa und den entsprechenden Gegenden Asiens und Amerikas, ist ein ausdauerndes Kraut mit schief verlaufendem Rhizom, von dessen Unterseite die zahlreichen Wurzeln abgehen. Stengel bis 60 cm hoch, drüsig-haarig, meist einfach, Blätter ganzrandig, ziemlich steif, fast lederartig, sitzend, oberseits kurzhaarig, unterseits kahl. Meist 4 grundständige Blätter und am Stengel 2 Paare schmälerer Blätter. Blüthenstand aufrecht oder etwas nickend, bis 6 cm breit. Der glockenförmige Hüllkelch, 6 mm im Durchmesser, zweireihig, mit 20—24 linienlanzettlichen, krautigen, zugespitzten, fast gleich grossen, nicht dachziegelig sich deckenden Blättchen, die äusseren aussen drüsig, kurzhaarig, purpurn gerandet, an der Spitze braun. Der vom Arzneibuch gegebenen Beschreibung der Droge ist wenig hinzuzusetzen. An der Blumenkronröhre sitzen mehrzellige, steife Haare, die an den Scheidewänden aufgedunsen erscheinen. Zwischen diesen finden sich kleine sitzende Oeldrüsen, die auch am Fruchtknoten neben einzelligen, steifen Borsten vorkommen. (Fig. 162.)

Im Uebrigen zeigt das Gewebe der Blüthen kaum etwas Charakteristisches. Die dünnen kantigen, bis 6 mm langen, reif schwärzlichen Früchtchen werden von einem Pappus aus weisslichen, scharfen und starren, bis 8 mm langen Haarbündeln gekrönt, aus welchen zahlreiche, kurze, spitze Zähne federfahnenartig heraustreten.

Der Geruch ist angenehm aber schwach aromatisch, der Geschmack scharf aromatisch und bitter.

Der Staub reizt in Folge der leicht herumfliegenden Pappushaare, die in die Schleimhaut der Nase eindringen, leicht zum Niesen.

---

[1]) Der Name Arnica ist wahrscheinlich aus Ptarmica entstanden.

Bestandtheile. 0,04 Proc. ätherisches Oel von gelber oder grünlichbrauner Farbe und saurer Reaktion, in Aether lösliches und unlösliches Harz, Gerbstoff, gelber Farbstoff, bei 28° schmelzendes weisses Fett, wachsähnlicher Stoff, fettsaure Magnesia. Als wirksames Princip gilt der zuerst von Lebourdais dargestellte, von Walz genauer untersuchte Bitterstoff Arnicin. Er bildet nach Walz eine goldgelbe amorphe Masse, die sich nur wenig in Wasser, besser in wässerigen Alkalien und Ammoniak, gut in Weingeist und Aether löst. Seine weingeistige Lösung wird durch Bleiessig, durch Silbernitrat, Quecksilberoxydulsalz und Platinchlorid zersetzt. Durch verdünnte Säuren wird Arnicin ohne Zuckerbildung zersetzt. Sigel wies in dem wässerigen Destillate der Wurzel Isobuttersäure nebst kleinen Mengen von Ameisensäure und Angelikasäure nach. Das ätherische Oel besteht nach ihm aus 3 Hauptgemengtheilen, welche von 214—263° sieden. Dieselben sind Isobuttersäure-Phlorylester, $^1/_5$ des Oeles ausmachend, Methyläther eines unbestimmten Phloroles und grössere Mengen von Thymohydrochinonmethylester. (Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe.)

Fig. 162. Arnica montana. 1. Rhizom mit dem unteren Stengelende. 2. blühendes Stengelende. 3. Scheibenblüthe, vertical durchschnitten. 4. Randblüthe. (Nach Karsten.)

Verwechslungen. Da die Arnica noch immer einen sehr grossen Ruf als Volksheilmittel besitzt, so werden in den Apotheken nicht selten Blüthen anderer gelbblühender Compositen als Arnikablüthen angeboten. Wir stellen die häufiger vorkommenden mit den Arnikablüthen zusammen:

Arnica montana L. Zungenblüthen, 7—10 nervig, vorn dreizähnig, 4—6 mm breit, 3,5—5 cm lang, Fruchtknoten 5kantig, behaart, Pappus haarförmig, die Haare 5—8 mm lang.

Anthemis tinctoria L. Strahlblüthen, 1,5 cm lang, 2—2,5 mm breit, goldgelb. Receptaculum mit Spreublättern. Achaenen ohne Pappus.

Calendula officinalis L. Strahlblüthen 2,5 cm lang, 3—4 mm breit, 4nervig, Fruchtknoten nach innen gekrümmt. Achaenen gross, gekrümmt, ohne Pappus.

Doronicum Pardalianches L. Zungenblüthen, 4—5nervig, 1 cm lang, 2—2,5 mm breit. Ohne Pappus.

Inula britannica L. Zungenblüthen, 4nervig, 2 cm lang, 1,5 mm breit. Scheibenblüthe 4—5 mm lang. Pappus an allen Blüthen. Receptaculum nackt.

Cichoriaceenblüthen (*Hypochoeris*, *Scorzonera*, *Tragopogon* u. a.) Strahlblüthen vorne 5zähnig. Pappus gefiedert.

Die gesammelten Arnikablüthen sind nach Vorschrift des Arzneibuches von Hüllkelch und Receptaculum zu befreien. Beide schmecken mindestens ebenso kräftig wie die Blüthen selbst und es ist deshalb schwer, den Grund für die

Anordnung des Arzneibuches einzusehen, wenn man ihn nicht in der aufgegebenen Ansicht suchen will, dass die häufig im Receptaculum in grosser Menge lebenden 3 mm langen, schwarzen oder graubraunen, quergeringelten Larven der Bohrfliege *Trypeta arnicivora* Löw gesundheitsschädlich sind. Im Juni und Juli werden die Arnikablüthen gesammelt, auf Horden an der Luft schnell getrocknet und dann gut eingedrückt in Blechkästen aufbewahrt. 10 Th. frischer Blüthen geben 2—2,3 Th. trockner aus. Gut getrocknet und fest eingedrückt und vor Tages licht geschützt, bleiben die Blüthen mehrere Jahre gut.

Anwendung. Die Arnikablüthen wirken auf das Nerven- und Gefässsystem anregend, Respiration und Blutumlauf beschleunigend, Harn- und Schweissabsonderung befördernd. In starken Gaben bewirken sie Aufregung, Koliken, Erbrechen, Diurese. Man giebt sie im Aufguss zu 0,3—0,5—1,0 gr, die Tinktur als Hausmittel, $^1/_2$ Theelöffel auf $^1/_2$ Glas Zuckerwasser, als Belebungsmittel nach plötzlichem Fall, Stoss, Schreck, auf einmal getrunken. Aeusserlich werden die Arnikablüthen als zertheilendes Mittel gebraucht, besonders bei Sugillationen und wässerigen Geschwülsten der Haut. Im nördlichen Europa gebraucht man sie auch als Niesemittel. In den Vogesen werden die Blätter als Rauchtabak gebraucht. Bei manchen Kranken bewirkt der Aufguss Erbrechen, woran jedoch die Larven der Arnikafliege keine Schuld tragen, eher mögen die durch das Colatorium hindurchgehenden Pappushärchen die Ursache davon sein. Ein viel gebrauchtes Volksheilmittel für alle äusseren und inneren Beschädigungen ist eine Tinktur aus der ganzen, frischen blühenden Arnikapflanze (1 Vegetabil und 5 verd. Weingeist) oder aus 3 Th. trocknem Rhizom, 2 Th. trocknen Blättern, 1 Th. trocknen Blüthen und 30 Th. verdünntem Weingeist bereitet (*Tinctura Arnicae plantae totius*).

Die ebenso verwendete *Arnica angustifolia* Vahl, in Schweden und Lappland, ist wahrscheinlich nur Varietät der *A. montana*. In Nordamerika benutzt man *Arnica medicinalis* Vahl, *foliosa* Nutt. *Chamissonis* Less.

Flores Chamomillae.

Kamillen; Feldkamillen; Kamillenthee; Fleurs de Chamomille d'Allemagne
German Chamomile; Camomile-tea.

Die Blüthenköpfchen der *Matricaria Chamomilla*. Sie sind in allen ihren Theilen kahl; ihre trockenhäutig berandeten Hüllblättchen schliessen den gegen 5 mm hohen, am Grunde 1,5 mm im Durchmesser erreichenden, kegelförmigen, nackten, im Gegensatze zu allen anderen verwandten Pflanzen nicht markig angefüllten, sondern hohlen Fruchtboden ein.

Die 12 bis 18 Randblüthen müssen von weisser, die viel zahlreicheren Scheibenblüthen von gelber Farbe sein.

Kamillen riechen kräftig aromatisch und schmecken zugleich etwas bitterlich.

Geschichtliches. Der Name „Chamomilla“ ist von „*χαμαίμηλον*“ abgeleitet, womit wahrscheinlich unsere Kamille bezeichnet wurde und in Griechenland noch jetzt bezeichnet wird. In dem griechischen Namen steckt *μῆλον*, Apfel, womit nach Einigen auf die Form der Blüthenköpfchen, nach Anderen auf den Geruch der Pflanze, der ein apfelähnlicher sein soll, hingedeutet wird. Sie ist von jeher medicinisch verwendet worden. Joachim Camerarius empfiehlt zuerst aus den Kamillen erhaltenes „blaues Oel“ gegen Kolik. — In der älteren Litteratur wird die Kamille vielfach mit andern, ähnlich aussehenden Kompositen zusammengeworfen.

Abstammung und Beschreibung. *Matricaria Chamomilla* L. (*Chrysanthemum Chamomilla* P. M. et E. *Chamomilla officinalis* C. Koch). Familie der Compositae, Unterfamilie der Anthemideae, ist vom Mittelmeergebiet durch Europa

bis Asien, mit Ausschluss des Nordens, auf Aeckern und an Wegen, besonders auf Sand- und Lehmboden heimisch. Einjährige, bis 55 cm hohe Pflanze, mit doppelt oder einfach fiederspaltigen Blättern, die Abschnitte lineal, flach, stachelspitzig. Die Köpfchen mittelgross, lang gestielt, bestehen aus 12—18 weissen, 9 mm langen, breitlanzettlichen, vorne schwach dreizähnigen Strahlenblüthen, die eine zweischenklige Narbe enthalten, und nach oben hin gelb gefärbten, 2 mm langen, zwitterigen, etwas glockenförmigen Scheibenblüthen. Fruchtknoten und Blumenkronröhre besonders der Scheibenblüthen sind mit ätherisches Oel führenden, mehrzelligen Drüsen besetzt. Die Staubbeutel der Scheibenblüthen sind in eine Röhre verwachsen, ihre Fächer am Grunde spitz ausgezogen, das Connectiv oben stumpf dreieckig verlängert. Die zurückgekrümmten Narben sind an der Spitze lang papillös. Die Blüthen sind einem nackten, kegelförmigen, hohlen Blüthenboden eingesenkt, dessen Gewebe ansehnliche Sekretbehälter enthält. Der Hüllkelch besteht aus zahlreichen, länglichen, trockenrandigen, kahlen Blättchen. Die innen fein 5streifigen, pappuslosen Früchte sind ungeflügelt, schwach gekrümmt und nur wenig von der Seite her zusammengedrückt. Der Geruch ist charakteristisch angenehm, der Geschmack schwach bitter. (Fig. 163.)

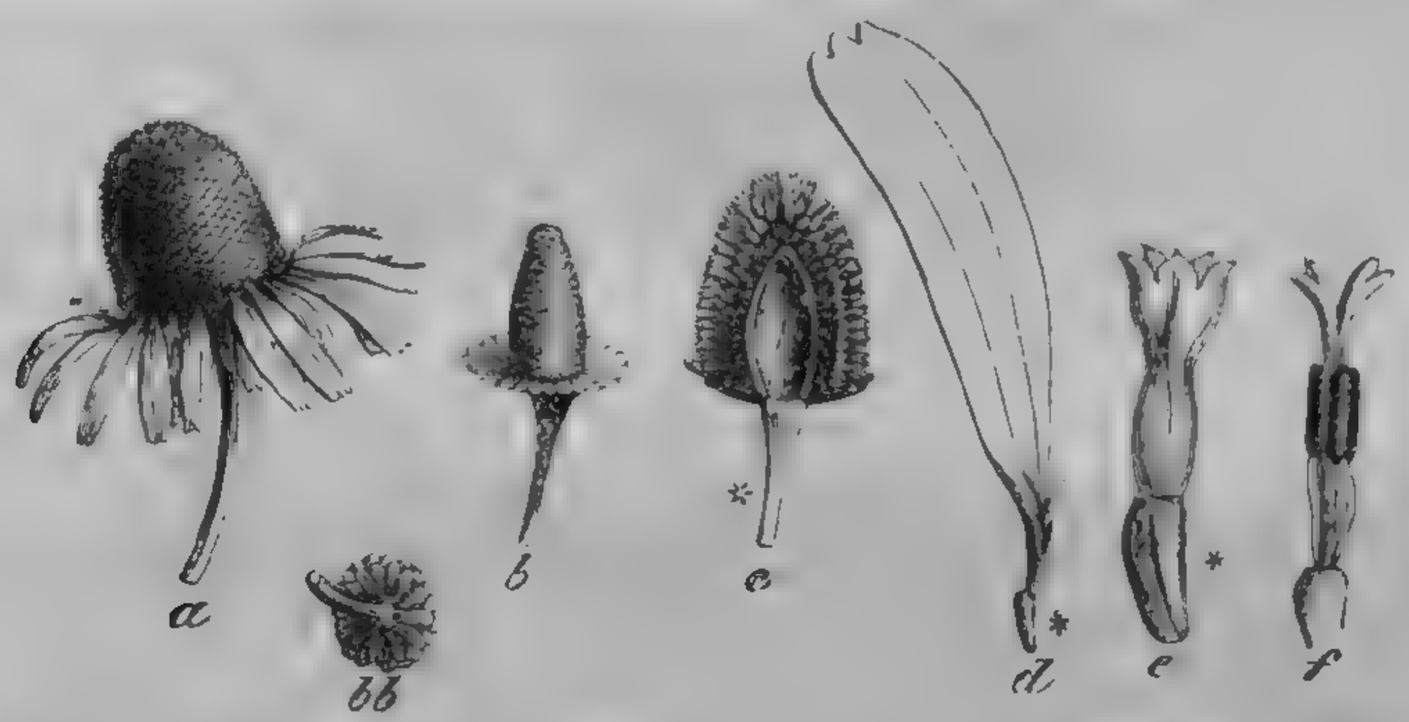


Fig. 163. Kamillenblume (Blüthenkörbchen). b Blüthenboden mit Hüllkelch. bb derselbe von unten gesehen. c derselbe mit den Scheibenblüthen im Längsschnitt. d Blüthe des Strahls. e Scheibenblüthe. f Pistill und Staubblätter einer Scheibenblüthe. d e f 3—4 mal vergr.

Bestandtheile. Herberger fand in 100 Th. trockener Kamillen: 7,4 Proc. braunen, durch Bleisalz fällbaren Extraktivstoff, 5,9 Proc. Harz, 5,0 Proc. seifenartigen Extraktivstoff, 6,3 Proc. Gummi, 2,9 Proc. Bitterstoff mit Spuren von Gerbstoff, 2,2 Proc. äpfelsauren Kalk und Kali mit Zucker und Eiweiss, 1,0 Proc. phosphorsauren Kalk, 0,8 Proc. Wachs, 0,5 Proc. Fett, 0,4 Proc. Chlorophyll, 64,7 Proc. Faserstoff und Verlust, 0,5 Proc. ätherisches Oel. Zeller erhielt 0,26 Proc. ätherisches Oel, Steer aus ungarischer Waare 0,416 Proc., Schimmel u. Co. 0,285 Proc. Mit dem Alter nimmt der Gehalt an ätherischem Oel sehr ab, 4 Jahre alte Blüthen gaben 0,04 Proc. Das ätherische Oel ist dunkelblau, fast undurchsichtig, dickflüssig, es erstarrt bei —12 bis —20°, hat das spez. Gew. 0,92—0,94, löst sich in 8—10 Th. Weingeist von 0,85 spez. Gew. Es beginnt bei 240° zu sieden, bei 300° tritt Zersetzung ein. Formel nach Bizio: $5\,C_{10}H_{16}.3\,H_2O$. Bei der Destillation geht unter 200° ein sauerstoffhaltiges Oel, bei 200° ein Kohlenwasserstoff, bis zu 320° der blaue Bestandtheil, den Gladstone Coeruleïn nennt, über, letzterer soll stickstoffhaltig sein.

Nach Piesse, der es Azulen nennt, entspricht es dagegen der Formel $C_{16}H_{24}, H_2O$. Nach Kachler liefert das ätherische Kamillenöl Terpen, ferner ein bei 150—165° siedendes Oel ($C_{10}H_{16}O$), endlich einen azurblauen, flüssigen Bestandtheil ($C_{10}H_{16}O$), der bei 270—300° siedet. Das ätherische Oel scheint im Wesentlichen die Wirksamkeit der Kamillen zu bedingen.

Verwechslungen. Beim Einsammeln wird die Kamille leicht mit anderen, mit ihr zusammen vorkommenden Anthemideenblüthen verwechselt. Sie unterscheidet sich von allen durch den innen hohlen Blüthenboden. (Fig. 163 c.)

Matricaria Chamomilla L. Blüthenboden 6—9 mm, trocken nur 4—5 mm lang, 3 mm dick, trocken nur 1,5 mm dick, nackt, feingrubig, innen hohl, anfangs flach, später kegelförmig. Blüthenkopf 2 cm im Durchmesser. Strahlenblüthchen zungenförmig, viernervig, dreizähnig. Fig. 163 u. Fig. 164 *M.C. c.*

Anthemis arvensis L., Feld-Hundskamille. Blüthenkopf grösser, geruchlos. Fruchtboden mit Spreublättchen besetzt und nicht hohl.

Anthemis Cotula L., Stinkkamille. Blüthenkopf grösser, stinkend. Fruchtboden mit Spreublättchen besetzt und nicht hohl. Fig. 164 *A.C. a b.*

Chrysanthemum Leucanthemum L., Blüthenboden nackt, aber nicht hohl. Blumen geruchlos, zwei- bis dreimal grösser.

Einsammeln und Trocknen. Es ist darauf zu halten, dass beim Einsammeln, was im Mai und Juni geschieht, die Köpfe mit nicht zu langen Stielen gepflückt werden. Solche Waare sieht nach dem Trocknen viel schöner aus und erzielt wesentlich höhere Preise. Die frisch gepflückten Kamillen erhitzen sich in grösseren Haufen zusammenliegend ungemein rasch, gehen in Gährung über, lassen die Scheibenblüthen herausfallen und werden beim Trocknen missfarbig. Man soll deshalb die Kamillen nach dem Sammeln möglichst bald in dünner Schicht ausstreuen und schnell trocknen. Ganz besonders gilt dies, wenn sie, wie es oft geschieht, mehrere Stunden weit in Säcken oder Körben über Land getragen sind. 4—5 Th. frischer geben 1 Th. trockner.

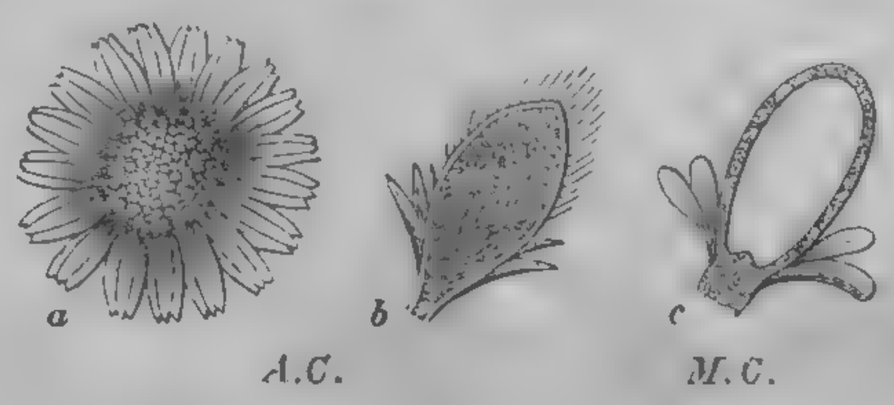


Fig. 164.

Anwendung. Die Kamillen werden im Aufguss zu 2,0—10,0 gr als blähungtreibendes, krampfstillendes, adstringirendes und durch das ätherische Oel excitirendes Mittel angewendet. Aeusserlich benutzt man sie in trockenen und nassen Umschlägen als schmerzlinderndes, erweichendes Mittel. Man destillirt daraus das ätherische Oel, ferner Aq. Chamomillae, stellt durch Erhitzen mit Ol. olivar. das Ol. Chamomillae infusum, ferner ein Extrakt, eine Tinktur und einen Sirup dar. Das Pulver ist ein Bestandtheil des Empl. Meliloti, Pulv. ad. Erysipelas, der Spec. emollientes.

Flores Cinae.

Wurmsamen; Semen Cinae; Semen contra; Semen Santonici; Semen sanctum; Zittwersamen; Sebersaat; Semencine ou Barbotine; Wormseed; Simiente de Alejandria (Hisp.).

Die Blüthenköpfchen der turkestanischen Form der *Artemisia maritima*. Dieselben bestehen aus 12 bis 18 kahlen, stumpf eiförmigen, sanft gekielten Hüllblättchen von schwach glänzend grüner, nach längerer Aufbewahrung bräunlicher Farbe. Oben schliessen sie dicht zusammen, so dass das ganze Köpfchen nur gegen 4 mm Länge und höchstens 1,5 mm Durchmesser erreicht; im Innern lässt sich meist nur undeutlich die Anlage der 3 bis 5 Einzelblüthen erkennen.

Der Geruch der Wurmsamen ist sehr eigenartig, der Geschmack widerlich bitter und kühlend gewürzhaft. Blätter, Stiele und Stengel dürfen nicht beigemengt sein.

Geschichtliches. Die wurmwidrigen Eigenschaften mehrerer Artemisia-Arten sind schon im Alterthum bekannt gewesen. Dioscorides nannte eine solche Pflanze *Ἀψίνθιον θαλάσσιον* oder *Σέριφον* und von einer anderen berichtete er, dass sie bei den Santonen (in Frankreich) wachse. Paul Hermann in Leiden lehrte im 17. Jahrh., dass die Droge kein Samen sei, sondern aus unentwickelten Samenschuppen bestehe. In Europa scheinen sie durch die Kreuzzüge bekannt geworden zu sein. 1830 fand der Apotheker Kahler in Düsseldorf in ätherischem Extrakte Krystalle, die er mit dem Namen Santonin belegte, die in demselben Jahre von Aug. Alms in Penzlin beobachtet wurden und deren Säurenatur 1835 durch Trommsdorff behauptet und 1873 durch Hesse nachgewiesen wurde. Berg wies durch genaue Untersuchung der Droge nach, dass dieselbe von keiner der bis dahin als Stammpflanze angegebenen Arten abstammen könnte, er nannte sie *Artemisia Cina*. In neuester Zeit ist dann hauptsächlich durch die Arbeiten von Willkomm und Flückiger die Abstammung der Droge genau festgestellt.

Ueber die verschiedenen Namen der Droge ist zu bemerken: Semen contra sc. vermes, Semen Santonici von den Santonen (cf. oben), Semen sanctum, weil man im Mittelalter glaubte, die Droge stamme aus Palästina, Semen Zedoariae u.s.w. vielleicht vom Geruch der Pflanze, der einigermaassen an Rhiz. Zedoariae erinnert, Semen Cinae und Sementina von ital. semenzina, Diminutiv v. semenza, Samen.

Abstammung und Beschreibung. Die Stammpflanze der Flores Cinae ist einheimisch in den ungeheuren Steppengebieten Turkestans, in besonders grosser Menge wächst sie im Gebiete des Arys, eines Nebenflusses des Ssyr-Darja (Jaxartes). Sie ist ein Halbstrauch mit dickem gewundenem Rhizom, der bis 0,5 m hohe, unterwärts holzige Stengel treibt, die von der Mitte an sich in zahlreiche, dünne Zweige theilen. Die graugrünen Blätter sind doppelt fiederschnittig, die unteren gestielt, die oberen fast sitzend, schliesslich werden sie dreitheilig und zuletzt linealisch. Die länglichen, 3—4 mm langen Blüthenköpfchen (Anthodia), die die Droge bilden, bestehen aus 12—18 locker zusammenschliessenden, stumpfen Hüllblättchen mit grünem Mittelstreif und häutigem Rande. Die 3—5 Einzelblüthen im Innern der Köpfchen sind in der Droge häufig gar nicht zu erkennen (Fig. 166). Die Corolle zeigt einen glockenförmigen Saum, der im frischen Zustande schön roth, in der Droge braun ist.

Flückiger hatte Gelegenheit, 1884 Exemplare der Pflanze zu untersuchen, die in der Santoninfabrik zu Tschimkent, Provinz Taschkent, verarbeitet wird und in der Steppe gesammelt wird. Er fand sie übereinstimmend mit der von Willkomm beschriebenen Artemisia Cina Berg, mit der von Bentley und Trimen abgebildeten Artemisia pauciflora Weber und Hohenacker's Artemisia maritima *α*) pauciflora Ledebour. Sie ist danach als reine Varietät der Artemisia maritima L. anzusehen, die von Innerasien bis Westeuropa (s. oben ihre Verwendung bei den Santonen) und Südengland vorkommt. (Fig. 165.) — Man bringt sie auf Kamelen nach Orenburg, von da per Bahn zur Messe nach Nischney-Nowgorod. Den grössten Verbrauch hat Deutschland (1879: 1056400 kg). Seit in Orenburg und Tschimkent Santoninfabriken bestehen, von denen die letztere etwa 600000 kg im Jahr verarbeitet und mindestens 12000 kg Santonin liefert, hat der Export der Droge natürlich abgenommen.

Man sammelt die Köpfchen im Juli und August. (Arch. d. Pharm. 1884.)

Die Oberhaut der Deckblättchen besteht aus langgestreckten Zellen und trägt Spaltöffnungen, einzelne lange, dünne, einfache Haare und längs des Kieles kurzgestielte Drüsen. Der durchscheinende häutige Rand ist einschichtig. Im Mesophyll liegen Oxalatdrusen. Beim Auseinanderzupfen der aufgeweichten Köpfchen findet man einzelne Krystalle, die vielleicht Santonin sind. In dem groben Pulver, wie es in den Apotheken vorzugsweise geführt wird, sind grössere Fragmente der Hüllblätter mit den Drüsen und Spaltöffnungen leicht aufzufinden. Daneben finden sich zahlreiche Pollenkörner mit glatter Oberfläche.

Die Droge riecht eigenthümlich und schmeckt widerlich bitter, etwas kühlend gewürzhaft.

Handelssorten. Die offizinelle, turkestanische, sogenannte levantinische Cina ist wohl jetzt die einzige im Handel vorkommende. Früher unterschied man noch eine *Cina barbarica*, die aus dem nordwestlichen Afrika über Livorno in den Handel kommend, vielleicht von *Artemisia ramosa* Sm. stammt und kein Santonin enthält, und eine *Cina indica*, die am Unterlauf der Wolga bei Sarepta und Saratoro gesammelt wurde und wahrscheinlich wie die levantinische von Varietäten der *Artemisia maritima* L. abstammt. (Fig. 167.)

Bestandtheile. Der die wurmwidrigen Eigenschaften der Flores Cinae bedingende Bestandtheil ist das Santonin (s. besonderen Artikel). Die Fabrik in Tschimkent gewinnt aus bester Waare $2^1/_2$ Proc. Nach den Versuchen von Ehlinger ist der Santoningehalt im August am höchsten. (Arch. d. Pharm. 1886.) Daneben kommt ätherisches Oel vor, nach Flückiger 3 Proc., nach Schimmel u. Co. 2 Proc. Spez. Gew. 0,910 bis 0,915. Es besitzt Geruch und Geschmack der Droge und dreht schwach links. Es besteht aus Cineol $C_{10}H_{16}O$ und einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs, die beide bei 174° sieden. Ferner fand Wackenroder (1827) Harz, apfelsaure Salze und Schleim. Gute Waare verliert im Wasserbade 10,6 Proc. und hinterlässt 6,5 Proc. Asche, die nach Jahns 18 Proc. Kieselsäure enthält.

Fig. 165. Artemisia Cina Berg. (Nach Koehler.)

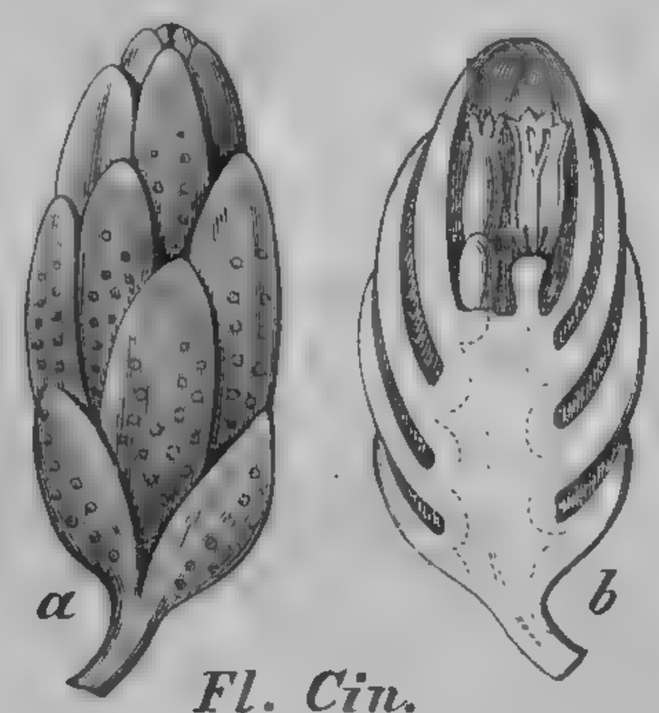


Fig. 166.
a Blüthenköpfchen von aussen.
b längsdurchschnitten, mit 2 Blüthen, die eine im Längsschnitt.
10 mal vergr.

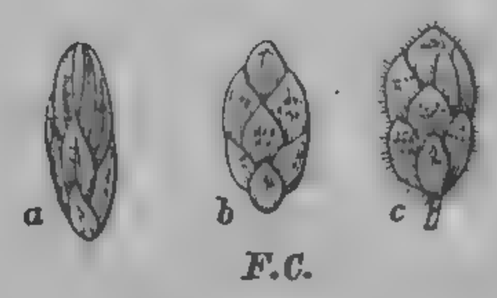


Fig. 167.
Flores Cinae. a levantinische.
b indische, beide 4 mal vergr.
c barbarische, 8 mal vergr.

Anwendung. Die Flores Cinae werden den Kindern als Abtreibungsmittel der Eingeweidewürmer gegeben in Dosen von 2,0—,4,0 gr, mit Honig oder Sirup gemengt. Es ist nicht überflüssig, das Publikum vor der Verwendung zu grosser Dosen zu warnen, da hin und wieder Vergiftungen beobachtet worden sind.

Flores Koso.

Kosoblüthen; Kosso; Kusso; Flores Brayerae; Cousso; Kosso; Qwuso.

Die nach der Blüthezeit gesammelten, weiblichen Blüthen oder die vielverzweigten Blüthenrispen der *Hagenia abyssinica*. Die 4 oder 5, bis gegen 1 cm langen, aderigen, am Grunde borstigen Blättchen des äusseren Kelches sind von dunkelrother, nach längerer Aufbewahrung mehr bräunlicher Farbe. Die inneren, kaum 3 mm langen Kelchblättchen neigen sich über den noch kleineren Blumenblättchen und den zwei borstigen Griffeln zusammen. Die Blüthen sitzen ziemlich dicht gedrängt auf geknickten, meist stark behaarten, 1 bis 2 mm dicken Stielen, welche von einer gemeinsamen, gegen 1 cm dicken, reichlich mit einfachen Haaren besetzten Spindel des Gesammtblüthenstandes abgehen. Wo die Waare aus diesem letzteren besteht, pflegt sie in 5 dm langen, spiralig mit gespaltenen Halmen des *Cyperus articulatus* umwickelten Bündelchen von ungefähr 120 g vorzukommen.

Kosoblüthen schmecken schleimig, dann kratzend bitter und zusammenziehend.

Die Stiele sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

Geschichte. Koso ist mindestens seit Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt, wo James Bruce den Baum zwischen 1769 und 1771 in Abyssinien kennen lernte und 1778 als Bankesia abyssinica beschrieb. Seit dem Jahre 1834 ist die Droge in Deutschland bekannt, wurde aber erst 1852 von Drogisten angeboten.

Abstammung. *Hagenia abyssinica* Willdenow (*Bankesia abyssinica* Bruce, *Brayera anthelmintica* Kunth), Familie der Rosaceae, Abth. der Rosoideae-Sanguisorbeae, ist heimisch in der Bergregion Abyssiniens, besonders im oberen Flussgebiete des Takazze und Abaï, den Hochebenen und zerrissenen Alpenlandschaften von Lasta und Jamain, vielleicht auch auf Madagascar. Der bis 20 m hohe, ansehnliche Baum hat von hellbraunen Haaren zottige Zweige und wechselständige, 20 cm lange, 14 cm breite, unpaarig 4—7jochig unterbrochen gefiederte Blätter, die Fiedern abwechselnd bis fast gegenständig. Zwischen diesen Fiederblättern treten kleine, 1 cm lange, rundliche auf. Nebenblätter häutig, gross, mit dem Blattstiel eine den Zweig umfassende Scheide bildend. Blüthen in achselständigen, bis 30 cm langen Rispen, mit dicht behaarten und drüsigen Zweigen, polygam diöcisch. Den 7—8 mm im Durchmesser haltenden Blüthen gehen 2 grosse, rundliche, netzaderige Vorblätter voraus. In den männlichen Blüthen folgen diesen die lanzettlichen, grünen Blätter des Nebenkelches, welche von den viel grösseren, ovalen, netzaderigen, grünlichen, zuletzt zurückgeschlagenen Kelchblättern überdeckt werden. Den hinfälligen Kronblättern schliessen sich meist 20 Staubblätter an, innerhalb welcher sich der Rand des aussen zottigen Receptaculums als lappig gekerbter Saum erhebt. (Fig. 168, 169.)

In den weiblichen Blüthen, welche die Droge bilden, gleichen die ovalen, netzaderigen Blätter des Nebenkelches anfänglich völlig denen des tellerförmig sich ausbreitenden normalen Kelches, vergrössern sich aber nach der Blüthe bis auf das Dreifache und werden dabei purpurfarbig. Den hinfälligen, weissen Kronblättern folgen rudimentäre Staubblätter mit unfruchtbaren Beuteln und zwei kräftig entwickelte Fruchtblätter. Jeder der beiden behaarten Griffel trägt eine dicke gelappte Narbe. Die Frucht ist eine einsamige, vom Griffelrest geschnäbelte, eiförmige Nuss. Die durch die rothe Farbe der nach der Blüthezeit sich vergrössernden Blätter des Nebenkelches leicht kenntlichen weiblichen

Rispen werden gesammelt, getrocknet und in der vom Arzneibuch genau beschriebenen Form durch Karavanen nach Aden gebracht und von dort nach Triest, Livorno oder Bombay verschifft. (Fig. 170.)

Das Gewebe der Kelchblätter wird zwischen den aus dünnwandigen Zellen bestehenden Epidermen, die kurze, einzellige, dickwandige Haare und mehrzellige, von einem kurzen Stielchen getragene Drüsen und kleine Spaltöffnungen haben, von einem sehr lockeren Mesophyll gebildet. Im feinen Pulver der Droge sind die genannten einzelligen Haare, stark verdickte dünne Bastfasern (aus dem Blüthenstiel?) und Bruchstücke von Spiralgefässen kenntlich. Zahlreicher vorkommende Pollenkörner würden darauf schliessen lassen, dass nicht ausschliesslich *weibliche* Blüthenstände verarbeitet sind. Der Geruch, besonders des Pulvers, ist ein sehr charakteristischer, unangenehmer, der Geschmack ist anfangs schleimig, dann unangenehm bitter und zusammenziehend.

Fig. 168. Hagenia abyssinica Willd. (Nach Baillon.)

Fig. 169.
Eine männliche 5zählige Kosoblüthe.

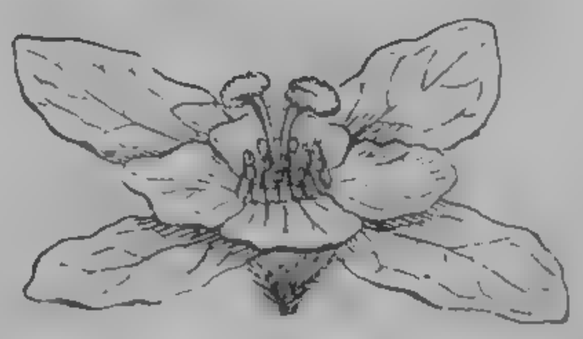


Fig. 170.
Eine weibliche, 4zählige Blüthe mit vergrössertem Nebenkelch. (Nach Baillon.)

Handelswaare. Die weiblichen verblühten Blüthenstände bilden den rothen Koso des Handels, daneben findet sich brauner Koso, der aus jüngeren weiblichen und männlichen Blüthenständen besteht; er ist wenig geschätzt und soll in besonderem Maasse brechenerregend wirken. Eine dritte Sorte, Kossala, besteht wahrscheinlich aus dem Samen; sie sollen noch wirksamer sein, wie die offizinelle Waare und frei von unangenehmen Nebenwirkungen.

Bestandtheile. Wittstein (1840) fand im Koso: Wachs, Zucker, Gummi, Gerbsäure (bis 24 Proc.), ein geschmackloses und ein kratzend bitteres Harz (Saint Martin's Koseïn), Viale und Latini (1852) Hageniasäure, keine reine Substanz, Martins (1854) „grünes Weichharz", Willing (1855) ein ätherisches Oel von saurer Reaktion und 4,5 Proc. Harz, Bedall (1859 u. 62) Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure und in der Asche (die nach Harms 6 Proc. beträgt) Borsäure. Derselbe extrahirte ferner mit

Alkohol und Kalk Koussin. Letzeres war keine einheitliche Substanz, Flückiger entzog demselben mit Eisessig „Kosin“. Dasselbe, von E. Merck in den Handel gebracht, bildet rhombische, schwefelgelbe Krystalle, die sich in Schwefelsäure unter purpurrother Färbung lösen, welche Lösung mit Wasser ein rothes amorphes Produkt abscheidet, das je nach der Darstellung in der Kälte und Wärme die Formel $C_{22}H_{21}O_{10}$ oder $C_{23}H_{22}O_{10}$ besitzt. Gleichzeitig entsteht Isobuttersäure. Das Kosin ist zu 3 Proc. in der Droge enthalten. Liotard (1888) stellte das „Kussin“ durch Fällung mit Eisessig dar, löste das erhaltene rohe Produkt in Natriumbicarbonatlösung, entfernte Tannin und Harz mit Chloroform, fällt aus der wässerigen Lösung nochmals mit Essigsäure, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol. Derselbe fand ferner Gerbsäure, die mit der Kaffeegerbsäure Aehnlichkeit hat, braunes, schwach bitteres Harz von starkem Geruch, das zu 10 Proc. vorhanden ist, und ätherisches Oel.

Prüfung. Nach Avena ist das aus frischem Koso extrahirte Harz von grüner, das aus alter Waare von gelber Farbe, so dass diese Eigenschaft das Alter der Droge und damit ihre Wirksamkeit zu bestimmen gestatten dürfte. Sonst sind der kräftige Geruch und die verhältnissmässig lebhaft rothe Farbe gute Kriterien für die Güte der Droge.

Anwendung. Koso ist eines der besten Bandwurmmittel, doch geht der Kopf des Bandwurms nicht mit genügender Sicherheit mit ab, so dass es in dieser Beziehung gegen andere, z. B. frisches Extr. Filicis zurücksteht. (Aus diesem Grunde nehmen die Abyssinier regelmässig von Zeit zu Zeit eine Portion Koso.) — Man giebt es als feines Pulver in Form einer Schüttelmixtur oder mit Honig zur Latwerge verarbeitet in Dosen von 15—20 gr. Beliebt sind auch die aus Pulv. Koso comprimirten Tabletten.

Bedall's Koussin ist in Dosen von 1,25 auf einmal oder in 3—4 Dosen ein sehr wirksames Präparat. Als das eigentlich wirksame Princip ist wohl Merck's Kosin zu betrachten.

Flores Lavandulae.

Lavendelblüthen; Fleurs de lavande; Lavender flowers.

Die Blüthen der *Lavandula vera*. Der 5 mm lange, walzigglockige, von 13 Längsrippen durchzogene Kelch ist stahlblau oder bräunlich angelaufen und mit zierlichen Sternhaaren flockig bestreut, so dass die 4 kürzeren Kelchzähnchen kaum hervortreten, und der fünfte grössere Zahn mehr durch seine schwarzblaue Farbe auffällt. Die bräunliche oder bläuliche Blumenröhre ragt aus dem Kelche heraus und erweitert sich zweilippig.

Lavendelblüthen riechen angenehm und schmecken bitter. Stiele und Blätter sind zu beseitigen.

Geschichte. Die Alten benutzten Lavandula vera und Spica nicht, sondern an ihrer Stelle Lavandula Stoechas L. unter dem letzteren Namen. Der Name Lavandula (wohl von lavare, waschen, wegen der häufigen Anwendung der Pflanze zu Bädern) ist erst später entstanden. Lavandula findet sich schon bei der h. Hildegard als Augenheilmittel und zur Vertreibung von Ungeziefer.

Abstammung und Beschreibung. *Lavandula vera* DC. (L. *officinalis* Chaix, *L. angustifolia* Mönch, *L. Spica a.* L., *L. Spica* Lois, *L. vulgaris a* Lam.) Familie der Labiaten, Unterfamilie der Ocimoideae, ist ein Strauch oder kleines Bäumchen mit zahlreichen gedrungenen, zuletzt ruthenförmigen Aesten. Die Blätter sind lanzettlich bis linealich, am Rande umgerollt, unterseits mit Oeldrüsen. Die Aehre besteht aus meist 6, nicht reichblüthigen Scheinquirlen, deren einzelne Blüthen am Grunde von breiten, eckigen, scharf zugespitzten, trocken-

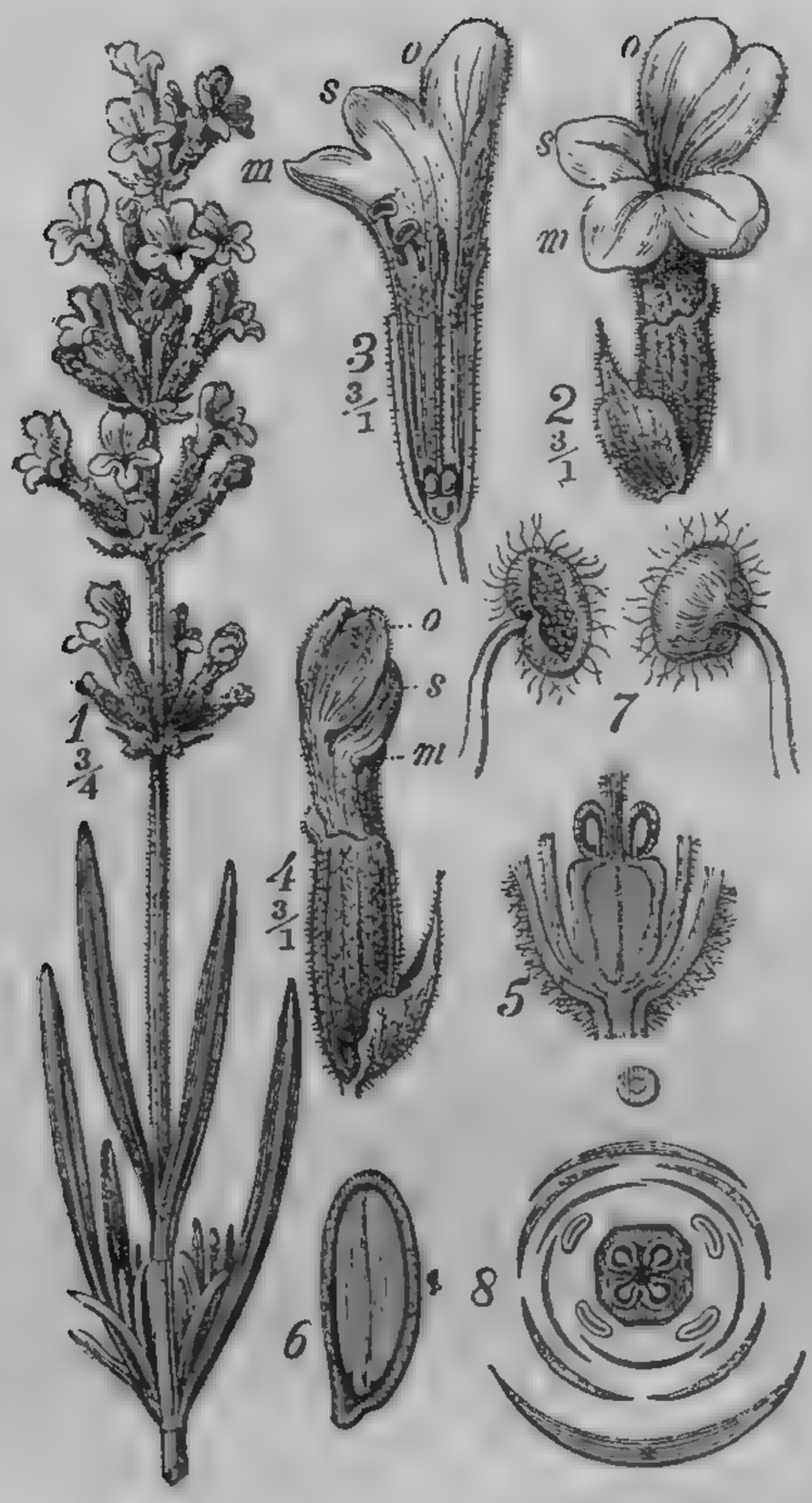


Fig. 171. Lavandula vera DC.
1. blühende Zweigspitze. 2. Blüthe mit Deckblatt. 3. dieselbe längs durchschnitten. 4. Blüthenknospe. 5. Blüthenboden mit dem Fruchtknoten längs durchschnitten. 6. Nüsschen desgl. 7. Staubgefäss. 8. Diagramm der Blüthe. (Nach Karsten.)

häutigen Deckblättern umfasst werden. Der Beschreibung des Arzneibuches ist noch hinzuzusetzen, dass der Kelch zwischen den Rippen, wie auch die Corolle, Oeldrüsen trägt. Ferner hat der Kelch am Rande einzellige, am Grunde ästige, oft blau angelaufene Haare, sowie die Corolle ebenfalls ästige, feinwarzige Haare. Unter der Oberlippe trägt der Kelch einen gerundeten, blauen Zahn und ausserdem erheben sich 4 der 13 Gefässbündel des Kelches mit dem umgebenden Parenchym über den Rand des Kelches hinaus, wodurch die 5 Zähne des Kelches zu Stande kommen.

Die Pflanze ist einheimisch auf trocknen Hügeln der westlichen Mittelmeerländer, sie geht in Frankreich im Rhonethal bis zum Schweizer Jura. Sie wird angebaut im grössten Theile Europas, besonders England (Mitcham, Carshalton, Hitschin) und gedeiht mit besonders feinem Aroma noch bei Throndhjem in Norwegen.

Der wichtigste **Bestandtheil** der Lavendelblüthen ist das ätherische Oel *Oleum Lavandulae* (s. d.) Englische Blüthen geben 1,2—1,6 Proc. (Flückiger), deutsche 2,9 Proc., (Schimmel & Co.), südfranzösische 3 Proc.

Stengel und Blätter, die nach dem Arzneibuch in der Droge nicht vorhanden sein dürfen, geben weniger und nicht so feines Oel. Man bewahrt die Blüthen, die vor dem vollständigen Aufblühen gesammelt und getrocknet werden, und die von kräftigem Lavendelgeruche sein müssen, am besten in Blechgefässen auf.

Sie finden nur äusserlich **Verwendung** im Aufguss zu Bädern und Waschungen oder in der Hauswirthschaft als Schutzmittel gegen Insecten.

Flores Malvae.

Malvenblüthen; Pappelblüthen; Flores Malvae silvestris seu vulgaris; Fleurs de Mauve; Mallow flowers.

Von *Malva silvestris*. Der 5 mm hohe, fünfspaltige, sternhaarige Kelch ist von 3 lanzettlichen, längsstreifigen, borstigen Hüllblättchen gestützt. Die 5 über 2 cm langen, vorn ausgerandeten Blumenblätter sind am Grunde mit der Staubfadenröhre verwachsen. Die zartblaue Farbe der Blumen geht durch Befeuchtung mit Säure in roth, mit Ammoniakflüssigkeit in grün über.

Geschichte. Der Name Malva kommt wahrscheinlich vom griech. *μάλαχος*, weich, und zielt wohl auf den Schleimgehalt der Pflanzen, besagt also dasselbe, wie der alte

deutsche Name *Pappel* (Pappe, pappig = Brei, breiig), der sich als *Käsepappel* auch erhalten hat.

Abstammung und Beschreibung. *Malva silvestris* L., Familie der Malvaceen, Unterfamilie der Malveen, wild in ganz Europa mit Ausnahme der nördlichsten Gebiete, in Algerien, West- und Mittelasien, nordwestlichem Indien, Cap der guten Hoffnung, mit niederliegendem, bis aufrechten, rauhhaarigen Stengel, Blätter mit meist 5 spitzen Lappen, kerbig gesägt, am Grunde herzförmig oder gestutzt. Die 3—5 blattwinkelständigen Blüthenstiele tragen einen ungefähr 5 mm hohen fünfspaltigen Kelch, ausserhalb dessen sich noch 3 schmal lanzettliche Hüllblättchen befinden. Die Blumenblätter sind 3—6 mal so lang als der Kelch (die der ähnlichen *Malva neglecta* Wallr. nur doppelt so lang). Die frisch rosenrothen oder lilafarbenen, dunkelgeaderten, am Grunde weiss gebärteten Blumenblätter nehmen beim Trocknen eine gleichmässig zartblaue Farbe an. Der innere Kelch ist mit Sternhaaren besetzt, die Hüllblätter und Blüthenstiele mit abstehenden Borsten.

Fig. 172. Malva silvestris L.

5 Theile frische geben 1 Th. trockene. Sie enthalten Schleim und werden innerlich und äusserlich als erweichendes und reizmilderndes Mittel angewendet.

Flores Rosae.

Rosenblätter; Centifolienblätter; Petala Rosarum; Flores Rosarum; Pétales de roses pâles; Cabbage-rose petals.

Die blassröthlichen, wohlriechenden Blumenblätter der *Rosa centifolia*.

Geschichte. Rosenblätter fanden allein, oder mit Oel, Honig, Zucker gemischt schon bei den Alten vielfache Verwendung. Ganz besonders ausgedehnt war ihre Verwendung auch bei den Arabern.

Abstammung und Einsammlung. *Rosa centifolia* L. (nach Regel vielleicht eine Kulturform der *Rosa gallica* L., Essigrose), anscheinend im Ostkaukasus heimisch und überall kultivirt, liefert die Droge. Die Blumenblätter werden im Juni vor der völligen Entfaltung der Blüthe gesammelt und rasch getrocknet, wobei sie eine blassröthliche Farbe annehmen und sehr an Wohlgeruch einbüssen. 8 Th. frische Rosenblätter geben 1 Th. trockene. Oder man sammelt sie und schichtet sie mit Salz in einem Topf zusammen und bewahrt sie mit einem Stein beschwert auf. Die so „gesalzenen Rosenblätter“ (Flores Rosarum saliti) sind natürlich nicht die vom Arzneibuch vorgeschriebene Sorte, man benutzt sie nur zur Destillation von Rosenwasser.

Als **Bestandtheile**, wegen deren man sie verwendet, sind das Rosenöl (in frischen Blüthen 0,05 Proc.) und Gerbsäure zu erwähnen.

Verwendung. Sie dienen hier und da in der Volksmedicin als adstringirendes Mittel. In der Apotheke finden sie fast nur Verwendung zur Darstellung des Rosenhonig.

Flores Sambuci.

Holunderblüthen; Fliederblüthen; Fliederthee; Fleurs de sureau; Elder-flowers.

Stielfreie Blüthen von *Sambucus nigra*. Staubfäden, Kronlappen und Kelchzähne je 5 an Zahl. Die weisslichen Lappen der Blumenkrone, ursprünglich flach ausgebreitet, sind durch das Trocknen stark eingeschrumpft; mit ihnen wechseln die viel kürzeren Kelchzähne ab. Der schwache Geruch ist eigenartig, der Geschmack unbedeutend.

Holunderblüthen dürfen nicht braun aussehen.

Geschichtliches. Die medicinische Verwendung des Holunder ist eine sehr alte, doch bevorzugte man früher die Früchte und die Rinde, die auch neuerdings wieder empfohlen wird. Theophrast bezeichnete den Geruch der Blüthen als „lilienartig". — Der Name „Holunder" kommt am wahrscheinlichsten von „halt", brechen, wegen der Brüchigkeit des Holzes und tra (engl. tree), Baum. „Flieder" hängt zusammen mit „flattern" (plattdeutsch: Fleder, Fledder, cf. z. B. Fledermaus).

Abstammung und Beschreibung. *Sambucus nigra* L. (Familie der Caprifoliaceen), einheimisch im mittleren Strich des europäisch asiatischen Florengebietes, von Spanien bis zum Kaukasus und Südsibirien, von bekanntem Aussehen. Der Blüthenstand, eine Trugdolde, besteht aus 5 Hauptästen, die sich zunächst in derselben Weise und dann gabelig verzweigen. Deckblättchen fehlen demselben. Die kleinen Zwitterblüthen haben einen 4—5zähnigen Kelch, eine radförmige, 5lappige, weisse, leicht abfallende Blumenkrone und 5 Staubgefässe mit gelben Antheren. Der halbunterständige Fruchtknoten ist 2—3fächrig. Er blüht im Juni und Juli und man schneidet die Blüthenstaude bald nach dem Aufblühen ab, da sonst die Blüthen leicht abfallen. Das Trocknen hat möglichst schnell an der Sonne oder bei künstlicher Wärme zu geschehen, da die Blüthen bei nachlässiger Behandlung leicht braun werden. Da das Arzneibuch nur die Blüthen ohne Stiele vorschreibt, so reibt man dieselben mit sanftem Druck, wenn sie gut getrocknet sind, durch das Sieb No. 2. Die getrockneten Blüthen haben durch die reichlich ausgefallenen Pollenkörner eine hellschwefelgelbe Farbe. Das Gewebe der Corolle ist ein derbwandiges Parenchym, das von starken Gefässbündeln durchzogen ist. Die Pollenkörner sind stumpf eiförmig mit 3 Furchen und 3 Poren. 8 Th. frische Blüthenstände geben 1 Th. trockene Blüthen.

Als **Verwechselungen** werden angegeben:
Sambucus Ebulus L. Trugdolde am Grunde dreitheilig, Antheren roth.
Sambucus racemosa L. Trugdolde gedrängt, eiförmig. Blüthen erst grünlich, dann gelblich weiss.

Als **Bestandtheil** ist ein krystallisirbares ätherisches Oel zu erwähnen, das zu 0,025 Proc. (Schimmel & Co.) in den Blüthen enthalten ist. Es ist der Träger des charakteristischen Geruches derselben. Ausserdem sind Gerbstoff und Schleim nachgewiesen.

Verwendung. Sie sind ein Bestandtheil der Spec. laxantes und ein beliebtes Volksmittel, das im Aufguss als schweisstreibend benutzt wird.

Flores Tiliae.

Lindenblüthen; Lindenblüthenthee; Fleurs de tilleul; Linden flowers; Blossom of a linden-tree.

Die Trugdolden der *Tilia parvifolia* und *Tilia grandifolia*. Der kahle Stiel ist bis zur Hälfte mit einem papierdünnen, deutlich durchscheinenden Deckblatte verwachsen und trägt bei der ersten Art bis 13 gestielte Blüthen, bei der zweitgenannten nur 3 bis 5 erheblich grössere Blüthen mit dunklen, gelblichbraunen Blumenblättern. Die Staubfäden zahlreich, Kelchblätter, Blumenblätter und Fruchtfächer je 5 an der Zahl.

Die Blüthen der *Tilia tomentosa* (*Tilia argentea*) sind grösser, ausser den 5 Blumenblättern noch mit 5 blumenblattartigen Staubblättern versehen; das Deckblatt des Blüthenstandes ist vorn am breitesten, oft mehr als 2 cm breit, unterseits meist sternhaarig. Diese Blüthen sollen nicht verwendet werden.

Geschichtliches. Der Name „Linde“ hängt vielleicht mit Lein (Linum) zusammen, da die technische Verwendung des Lindenbastes eine uralte ist. Die Alten benutzten Bast und Blätter arzneilich, die Verwendung der Blüthen scheint nicht über das Mittelalter hinauszugehen.

Abstammung und Beschreibung. *Tilia parvifolia* Ehrhart (*T. ulmifolia* Scopoli, *T. europaea* L. z. Th., *T. microphylla* Ventenat., *T. vulgaris* Hayne, letztere genau genommen die Form intermedia D.C., vielleicht Bastard mit der folgenden), Winterlinde, Spätlinde, heimisch im grössten Theil Europas und Nordasiens, mit beiderseits kahlen Blättern, die unterseits blaugrün und in den Achseln der Adern rostgelb bebartet sind. Trugdolden 5—11 (bis 13) blüthig, durch Umwendung der Hochblätter nach oben gerichtet, Nüsse dünnschalig.

Tilia grandifolia Ehrhart (T. platyphylla Scopoli, T. europaea L. z. Th., T. pauciflora Hayne), Sommerlinde. Mehr im Südosten heimisch, aber durch die Kultur weit verbreitet, mit beiderseits gleichfarbigen, weichhaarigen Blättern. Trugdolden 2—5 blüthig, hängend. Nüsse mit holziger Schale. (Fig. 173.)

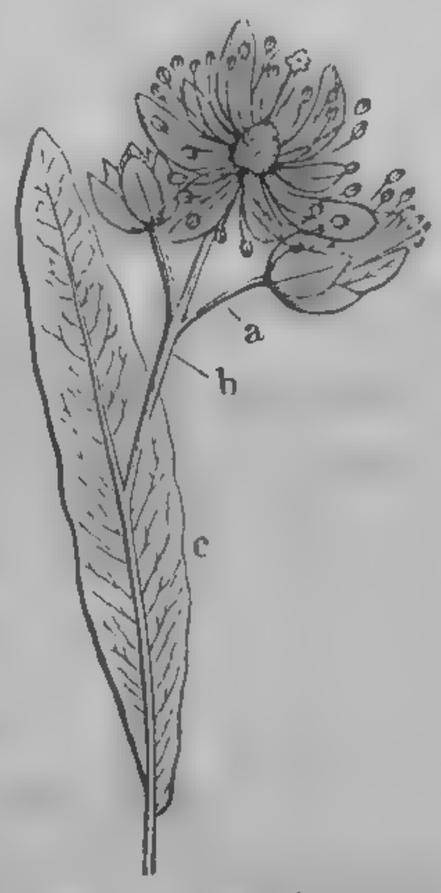


Fig. 173. Blüthenstand von Tilia grandifolia. Erh.

Wir fügen hier die Charakteristik der vom Arzneibuch verworfenen Art gleich an:

Tilia tomentosa Moench (T. argentea Desf., T. alba W. K.), Silberlinde. Heimisch in Ungarn, als Zierbaum oft angepflanzt, mit oberseits fast kahlen, unterseits von Sternhaaren weissfilzigen Blättern, in den Achseln der Adern unbebartet. Trugdolden wenigblüthig. Die Blüthen mit 5 blumenblattartigen Staminodien. (Abtheilung: Decapetalae, während die 2 ersten Arten ohne Staminodien zur Abtheilung Pentapetalae gehören.) Ueber den Aufbau des Blüthenstandes der Linde vgl. Müller, Medicinalflora S. 345.

Die Blüthen der beiden ersten Arten sind zwitterig, mit einem kurzen, kegelförmigen Receptaculum, welches 5 hinfällige Kelchblätter und 5 damit abwechselnde, grössere, in der Knospe gedrehte Blumenblätter von gelblicher Färbung trägt. Noch etwas länger sind die 30—40 Staubfäden mit schildförmig angehefteten Antheren. Der sitzende, 5fächrige Fruchtknoten endigt in einen langen Griffel, der eine kurz 5lappige Narbe trägt. Die Frucht ist durch Fehlschlagen 1, selten 2samig. Im Gewebe der Blüthenstiele, des Kelches, der Blumenblätter u. s. w. findet man grosse Schleimlücken, die dadurch zu Stande kommen, dass die Zwischenwände benachbarter Schleimzellen, in denen sich der Schleim ursprünglich durch Auflagerung secundärer Verdickungsschichten der

Membran gebildet hatte, zerreissen und aufgelöst werden. (Abbild. bei Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I. pag. 203.)

Einsammlung. Die Winterlinde blüht im Juni und Juli, die Sommerlinde im Juni. Von beiden werden die Blüthenstände mit den Deckblättern gesammelt und getrocknet. Obschon die Deckblätter geruch- und geschmacklos sind und demnach an etwaigen Wirkungen der Lindenblüthen keinen Antheil haben, lässt der Text des Arzneibuches keinen Zweifel, dass sie mit zu sammeln sind. 7 Th. frische geben 2 Th. trockne. Der angenehme Geruch verschwindet beim Trocknen fast vollständig. Der Geschmack ist süsslich schleimig.

Bestandtheile. Eine Spur ätherisches Oel, Schleim, Wachs, Zucker, Gerbstoff. In den Blättern der Tilia parvifolia hat Fick Inosit nachgewiesen. Die Deckblätter enthalten kein ätherisches Oel, dagegen nach Moeller mehr Schleim und Gerbstoff.

Anwendung. Die Lindenblüthen sind wohl ausschliesslich Gegenstand des Handverkaufs. Sie gelten als mildes, schweisstreibendes und krampfstillendes Mittel.

Flores Verbasci.

Wollblumen; Wollkrautblumen; Himmelbrandblumen; Königskerzenblumen; Fleurs de bouillon-blanc; Fleurs de molène; Fleurs de bonhomme; Flowers of wool-blade; Torchs; Torch-weed-flowers; Verbascum flowers.

Die Blumenkronen des *Verbascum phlomoïdes* (mit Einschluss des *Verbascum thapsiforme*). Aus der sehr kurzen, nur 2 mm weiten Blumenröhre erheben sich 5, bis gegen 1,5 cm lange, aussen sternhaarige, innen kahle und schön gelbe Lappen von breit gerundetem Umrisse. Dem grössten derselben stehen am Grunde 2 kahle Staubfäden zur Seite, 3 etwas kürzere, bärtige Staubfäden entsprechen den 3 übrigen Einschnitten der Blumenkrone.

Wollblumen sollen einen kräftigen Geruch an sich haben; sie dürfen nicht braun aussehen.

Geschichtliches. Verbascum-Arten sind schon von den Alten benutzt worden und auch in Deutschland seit dem Mittelalter im Gebrauch, indess hat man früher die Blätter und Wurzeln bevorzugt und die Blüthen mehr zum Haarfärben benutzt, neben geringer medicinischer Verwendung.

Abstammung und Beschreibung. Der Text des Arzneibuches erweckt die Vorstellung, als sei *Verbascum thapsiforme* gewissermaassen eine Unterabtheilung des *V. phlomoides*, weshalb darauf aufmerksam gemacht sei, dass der grössere Theil der Botaniker beide als gute, gleichberechtigte Arten betrachtet, die freilich Franchet zur Art V. phlomoides zusammenzieht. Beide (Fig. 174) gehören in der Gattung Verbascum (Familie der Scrophulariaceae, Unterfamilie der Antirrhineae) zur Abtheilung Candelaria Aschs, Unterabtheilung Thapsus Benth z. Th. Diese ist charakterisirt durch den dichten Blüthenstand, die während der Blüthezeit sehr kurzen Blüthenstiele, die oberen weisswolligen Staubfäden, während die 2 unteren länger, kahl oder fast kahl sind und beide schief angeheftete Staubbeutel haben, die mehr oder weniger herablaufen. Die Pflanzen sind durch Sternhaare dicht wollig-filzig. Beide offizinellen Arten haben flache Blumenkronen und eine am Griffel herablaufende Narbe; die 2 längeren Staubfäden sind 1½ bis 2 Mal so lang als die Staubbeutel. Die mittleren und oberen Blätter von *V. thapsiforme* Schrader (V. Thapsus G. Meyer) laufen am Stengel bis zum nächstunteren Blatt herab, wogegen dieselben bei *V. phlomoides* L. nur kurz herablaufen. Die Blüthen dieser letzteren Art sind nur halb so gross, wie die der ersteren, wie sie auch nicht so hoch wird. V. thapsiforme erreicht eine Höhe von 2 m. Die Blüthen des derselben Abth.

Fig. 174. Verbascum thapsiforme Schrader. 1. blühende Spitze der Pflanze. 2. mittlerer Stengeltheil. 3. Same. 4. derselbe längs durchschnitten. 5. reife geöffnete Kapsel. 6. eines der wolligen Staubgefässe. 7. ein halb entwickeltes unteres Staubgefäss. 8. dasselbe etwas älter. 9. Diagramm. 10. Krone gespalten und ausgebreitet. (Nach Karsten.)

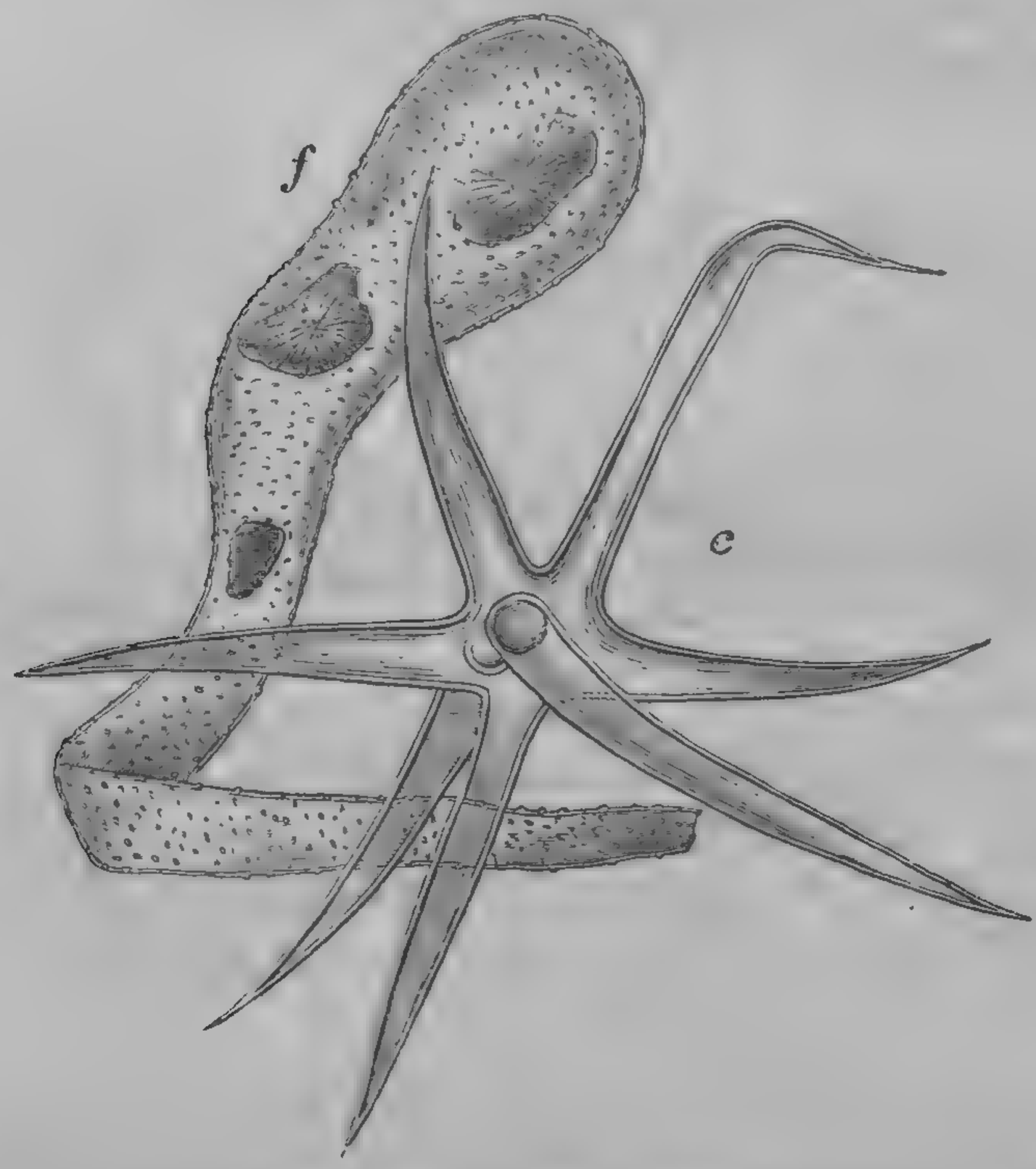


Fig. 175. Haare der Flores Verbasci. f. Haare der Staubfäden mit Sphärokrystallen. c. Sternhaar des Kelches. (Nach Moeller.)

angehörigen *V. Thapsus* L. (V. Schraderi G. Meyer), die mehr glockenförmig und nicht flach ausgebreitet sind und eine kopfige Narbe haben, dürfen nicht gesammelt werden, ebenso nicht die Arten der Unterabtheilung *Lychnitis:* V. Lychnitis L., V. nigrum L. und der Abtheilung *Blattaria:* V. Blattaria L., V. phoeniceum L. — Beide officinellen Arten sind heimisch in Deutschland, doch ist V. thapsiforme die bei Weitem häufigere. — Der Blüthenstand besteht aus ährenförmig angeordneten Partialinflorescenzen, von denen eine jede ein 3 blüthiges Dichasium darstellt, aus dessen Vorblattachseln durch accessorische Sprossbildung sich Seitenblüthen entwickeln. Da nun in jedem Dichasium die Mittelblüthe früher sich entfaltet, wie die Seitenblüthen und diese wieder früher als die accessorischen, so findet man lange Zeit hindurch an derselben Pflanze offene Blüthen und es können deshalb verhältnissmässig wenige Pflanzen bei günstigem Wetter und in kurzen Zwischenräumen wiederholten Besuchen ansehnliche Mengen Blüthen liefern.

Der Beschreibung des Arzneibuches ist wenig hinzuzufügen. Die Rückseite der Blumenkrone trägt kurze, starre, ästige Haare. Die an den kürzeren Staubfäden befindlichen Haare sind einzellig, schlaff, beim Trocknen bandartig zusammengefallen, nach oben keulenförmig verbreitert, mit feinen Höckerchen besetzt. Beim Trocknen oder in wasserentziehenden Medien scheiden sich in ihnen Sphärokrystalle aus (Fig. 175). Ausserdem trägt die Corolle Drüsen auf wenigzelligem Stiel.

Man **sammelt** die Blumenkronen (also ohne Kelch, Staubgefässe und Stempel) bei trocknem Wetter, trocknet sie in dünner Schicht ausgebreitet möglichst schnell und bewahrt sie, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefässen auf. Feucht eingesammelte oder beim Einsammeln zu grösseren Haufen zusammengeschichtete Blüthen nehmen beim Trocknen eine braune Farbe an und sind nach der Vorschrift des Arzneibuches zu verwerfen. 7—8 Th. frische geben 1 Th. trockne. Der Geruch ist nach dem Trocknen angenehm honigartig, der Geschmack schleimig-süss.

Bestandtheile. Sie enthalten Spuren eines ätherischen Oeles, Fett, Zucker (11 Proc., Rebling), Gummi, gelben Farbstoff, Phosphate, Malate, Acetate (Hager), 4,8 Proc. Asche (Flückiger).

Verwendung. Sie werden selten für sich als Theeaufguss benutzt und bilden einen Bestandtheil des Brustthees. Da ihnen eine besondere Heilwirkung wohl nicht zukommt und sie an Schleimgehalt anderen Bestandtheilen dieses Theegemisches nachstehen, so sind sie durch ihre schöne gelbe Farbe als eine Verzierung desselben anzusehen.

Folia Althaeae.

Eibischblätter; Altheeblätter; Herba Althaeae; Feuilles de guimauve; Marsh-mallow-leaves; Althea-leaves.

Von *Althaea officinalis.* Rundlich elliptische, dreilappige bis fünflappige Blätter mit gerade abgeschnittenem, herzförmigem oder keilförmigem Grunde und gekerbtem oder gesägtem Rande. Die grössten Blätter bis 8 cm im Durchmesser, der Blattstiel höchstens halb so lang. Eibischblätter sind von derber, brüchiger Beschaffenheit, auf beiden Flächen durch Sternhaare graufilzig.

Abstammung. *Althaea officinalis* L., der Eibisch, Fig. 176 (Familie der Malvaceen) eine perennirende Pflanze. Der verzweigte Stengel wird im wilden Zustande bis 1 m, in der Kultur oft 2 m hoch. Die röthlich weissen Blüthen stehen an kurzen Blüthenstielen in den Achseln der oberen Blätter. Die Frucht ist die der Malvaceen, mit 15 bis 20 auf dem Rücken abgerundeten Theilfrüchtchen.

Die Pflanze ist ausser im Norden durch ganz Mitteleuropa, Russisch- und Mittelasien verbreitet. Sie liebt salzhaltigen Boden und findet sich in Deutschland, besonders durch Hessen, Sachsen, Westphalen, Thüringen, Brandenburg, Mecklenburg und Holstein, aber nirgends häufig.

Handelssorten. Im Handel unterscheidet man Bayerische, Belgische, Französische, Ungarische und Thüringische Blätter, letztere beiden Sorten von geringerer Bedeutung.

Erstere werden besonders in Mittel- und Unterfranken kultivirt, bei Nürnberg, Schweinfurt und Bamberg. Thüringer Blätter bei Jena.

Aus Süd-Ungarn werden neben kultivirten, auch wild gewachsene Blätter ausgeführt. Diese zeichnen sich durch weit stärkeren Haarfilz aus. (Siehe Beschreibung.)

Man sammelt sie im Juni vor der Blüthe. 8 Theile geben 1 Theil trockene.

Beschreibung. Die Eibischblätter sind im ausgewachsenen Zustande bis zu 12 cm lang, 10 cm breit, mit einem etwa die Hälfte der Länge der Blattspreite betragenden Stiele versehen. Der Form liegt ein Dreieck mit breiter Basis zu Grunde.

Fig. 176. Althaea officinalis L. (Nach Baillon).

Fig. 177. Blatt der wildwachsenden Eibischpflanze.

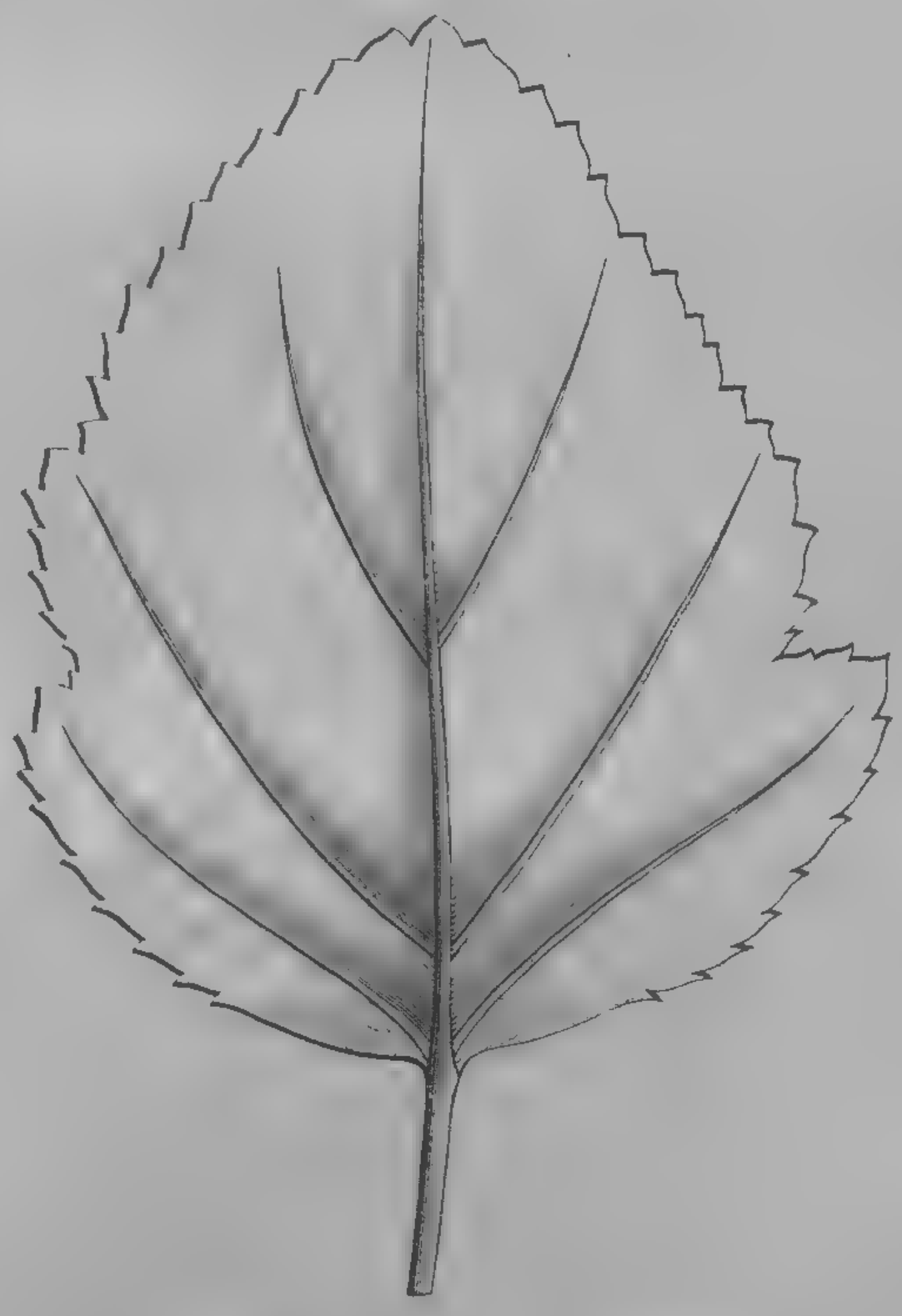


Fig. 178. Jüngeres Eibischblatt, fast eiförmig.

Die unteren Blätter sind im Allgemeinen breiter, an der Basis herzförmig, und durch seichte Einschnitte des Randes fünflappig. Die oberen sind bei weniger breiter Basis meist dreilappig; bei den jüngsten sind die Lappen fast noch garnicht ausgebildet und ihre Form eiförmig. (Fig. 178.)

Der Rand ist mit abwechselnd grossen und kleinen Zähnen gekerbt oder gesägt.

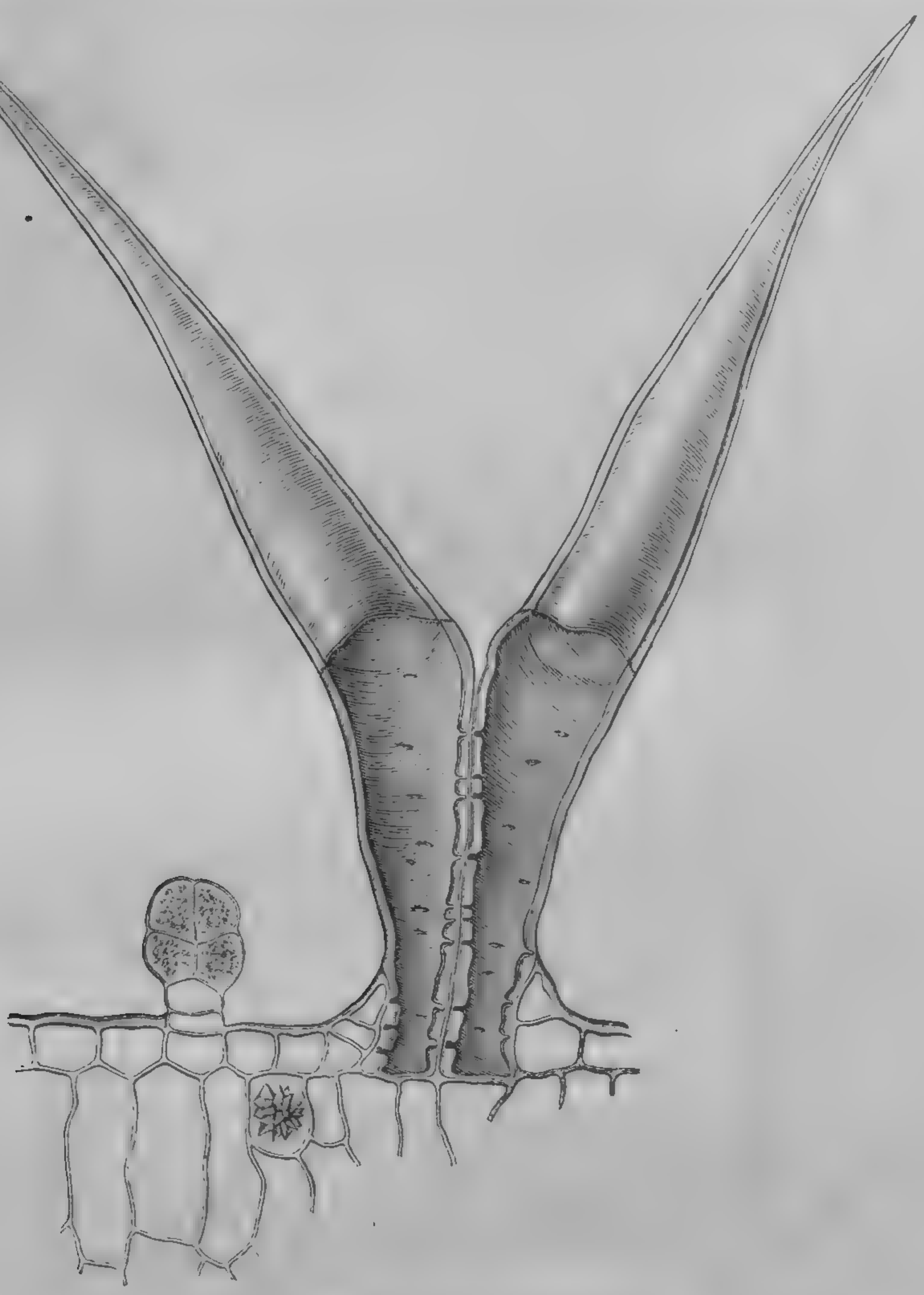


Fig. 179. Haarformen der Althaea-Blätter.
Links kurzstieliges Drüsenhaar, rechts 2 einzellige Haare eines Büschels im Durchschnitte. (Nach Moeller.)

Das ganze Blatt ist durch zahlreiche Sternhaare filzig, doch tritt dieser Filz in sehr verschiedenem Grade auf, so dass die gewöhnliche Bezeichnung, weissfilzig, durchaus nicht auf alle Blätter passt. Nur beim wilden Eibisch lässt sich von einem auf den ersten Blick deutlich wahrnehmbaren Haarfilz reden. Hier tritt derselbe als grauweisslicher, etwas glänzender Ueberzug deutlich hervor. Die Blätter der wilden Pflanze haben im Allgemeinen schärfer gezähnten Rand und spitzere Formen (Fig. 177) Beim kultivirten Eibischblatt, welches meist auch grösser ist, ist ein Filzbelag oft mehr durch das Gefühl als durch das Auge wahrzunehmen.

Die Behaarung wird durch Büschelhaare gebildet, aus 3 bis 8 einzelligen, aus einem Punkt entspringenden Haaren bestehend. Diese sind 200—250 μ lang und etwa 20 μ breit. An dem Grunde 2 bis 3 mal breiter als die starken Wände. Bei starker Behaarung enthalten die Büschel 6 bis 8, bei schwacher Behaarung 4 Haare. (Fig. 179.)

Neben diesen Haaren finden sich noch mehrzellige Drüsenhaare auf kurzer Stielzelle, etwa 35—40 μ hoch, 20—30 μ breit.

Die Blätter sind frisch grün, getrocknet graugrün. Von dem Hauptnerv gehen im spitzen Winkel 5 Seitennerven ab. Geruch fehlt. Geschmack schleimig.

Bestandtheile. Ausser reichlichem Schleim enthalten die Blätter keine wirksamen Bestandtheile.

Anwendung. Nur als schleimiges Mittel.

Folia Belladonnae.

Belladonnablätter; Tollkirschenblätter; Feuilles de belladone; Feuilles de la morelle furieuse; Belladonna-leaves; Dwale-leaves.

Von *Atropa Belladonna*; zur Blüthezeit von wild wachsenden Pflanzen zu sammeln. Höchstens 2 dm lange, 1 dm breite, spitz elliptische, in den weniger als halb so langen Stiel auslaufende, dünne, kahle oder unterseits sehr spärlich drüsig gewimperte Blätter. Sie sind ganzrandig, oberseits grünbräunlich, unterseits mehr grau, auf beiden Flächen mit weissen Pünktchen besetzt. Von etwas widerlichem, schwach bitterlichem Geschmacke.

Zur Zubereitung des Extraktes sind die oberirdischen Theile der Pflanze in frischem Zustande zu verwenden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Geschichtliches. Ob die Tollkirsche den Alten bekannt gewesen, ist nicht nachzuweisen, vielleicht ist sie erst im Mittelalter in die wissenschaftliche Medicin aufgenommen, nachdem sie wahrscheinlich als Volksmittel bei Thieren und auch wohl zu Vergiftungen von jeher benutzt wurde. Im 16. Jahrhundert kam der Name *Belladonna* in Italien auf, angeblich, weil man die Pflanze zu kosmetischen Zwecken, vielleicht wegen der mydriatischen Wirkung auf die Pupille, benutzte.

Abstammung. *Atropa Belladonna L.*, die Tollkirsche, Familie der Solaneae, Abth. der Curvembryae — Atropeae. Die perennirende Pflanze treibt einen bis 1 m hohen, buschig verästelten, oberwärts drüsig weichhaarigen Stengel. Am unteren unverzweigten Theile des Stengels stehen die Blätter einzeln und zerstreut. In der Zweigregion dagegen stehen jedesmal 2 Blätter, ein grösseres und ein kleineres zusammen, von denen das grössere nach aussen gewandt ist (vgl. hierüber Müller, Medicinalflora p. 489). Die nickenden, von dem Blattpaare gewöhnlich überdeckten Blüthen haben einen grünen 5theiligen Kelch, dessen eiförmige, spitze Zipfel becherförmig um den Grund der doppelt so grossen, cylindrisch-glockigen, unterwärts gelbbraunen, nach oben schmutzigvioletten Krone zusammenschliessen. Staubblätter 5, dem Grunde der Krone eingefügt.

Der ellipsoidische, einem ringförmigen Discus aufsitzende Fruchtknoten trägt auf dem fädigen Griffel eine verbreiterte, beiderseits herabgebogene Narbe. Frucht eine glänzend schwarze, mit violettem Safte erfüllte süsslichfade Beere mit vielen kleinen Samen. Blüht vom Juni bis August. Die Pflanze ist heimisch von Spanien durch ganz Mittel- und Südeuropa bis Vorderasien, wird auch vielfach kultivirt: in Deutschland (Rieselfelder bei Berlin, am Harz, Rhein, an der Ruhr) England, Ostindien, Tasmanien (?).

Beschreibung. Die Blätter, von denen das Arzneibuch eine ausreichende Beschreibung giebt, zeigen, wie ebendaselbst angegeben, auf beiden Seiten weisse Pünktchen, die zuweilen etwas erhaben sind und besonders deutlich bei der trocknen Droge hervortreten. Dieselben werden durch ziemlich grosse, mit feinkörnig krystallinischem Kalkoxalat erfüllte Zellen (Krystallsandzellen) gebildet. Diese Zellen sind besonders charakteristisch für die Tollkirschenblätter und geeignet, sie von den Blättern der andern giftigen, pharmaceutisch verwendeten Solaneen sicher zu unterscheiden, da *Datura Stramonium* das Kalkoxalat in Drusen und *Hyoscyamus niger* in ansehnlichen Einzelkrystallen führt. (Fig. 180.)

Auch im feinen Pulver der Blätter sind sie unter dem Mikroskop, besonders nach Behandeln des Pulvers mit conc. Chloralhydratlösung, sicher aufzufinden, doch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass sie zuweilen recht spärlich vorkommen und dass also zuweilen längeres Suchen nothwendig sein kann[1]). Die Behaarung, die sich an älteren Blättern auf die Nerven der Blattunterseite beschränkt, besteht aus einfachen Drüsenhaaren mit 2—6zelligem Stiel und einer Drüsenzelle und solchen mit kürzerem Stiel und 6 in 2 Reihen angeordneten Kopfzellen. Spaltöffnungen finden sich auf beiden

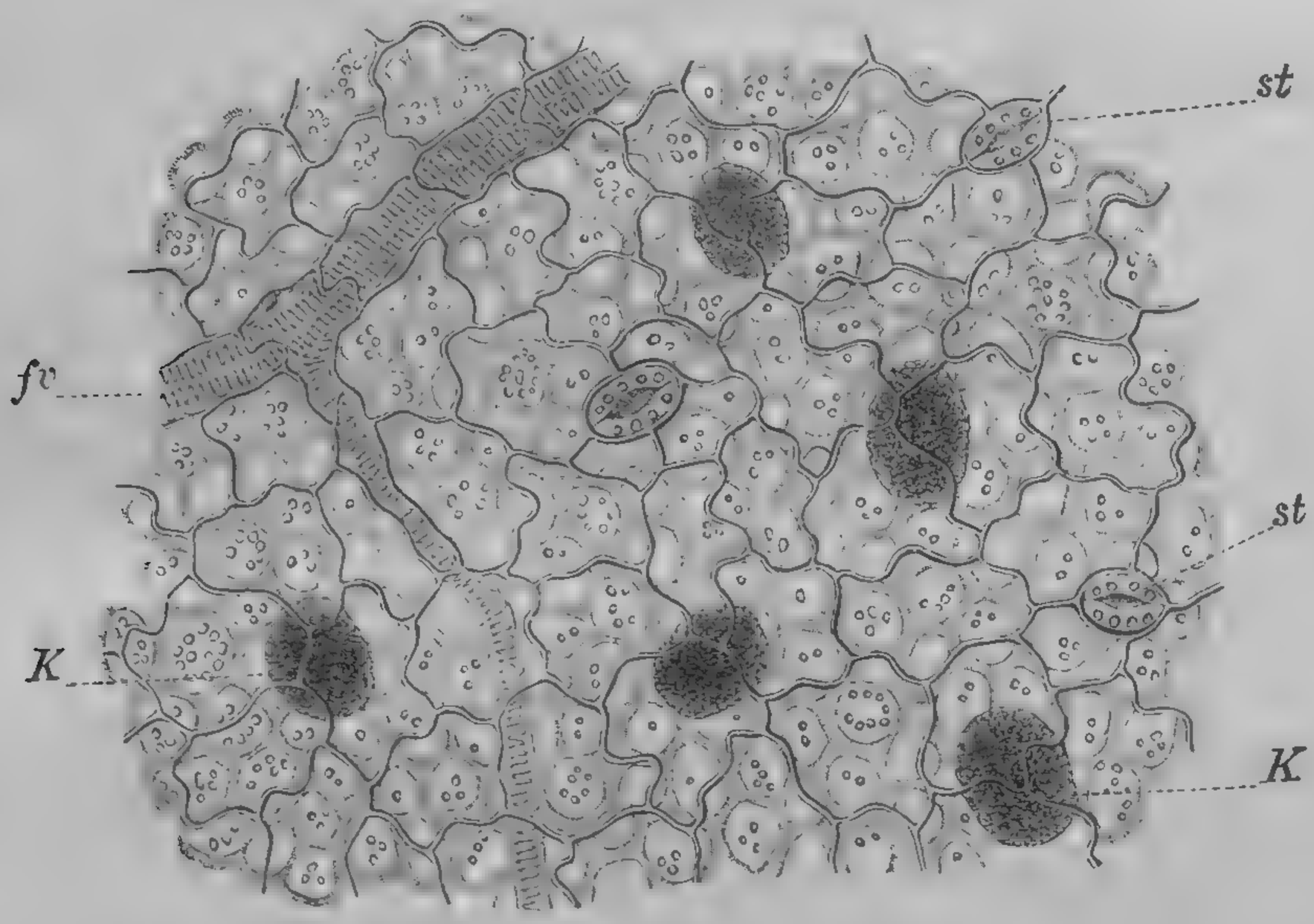


Fig. 180. Epidermis der Oberseite des Blattes von Atropa Belladonna L. mit durchschimmerndem darunter liegendem Gewebe. K Zellen mit Krystallsand. fv Gefässe. st Spaltöffnungen. (Nach Vogl.)

Seiten. Die Epidermen, Pallisadengewebe und Mesophyll bieten nichts Bemerkenswerthes. — Als Sitz des Atropins sind nach de Wèvre (1888) die Epidermis und die Umgebung der Baststränge anzusehen.

Bestandtheile. Der wichtigste Bestandtheil der Tollkirschenblätter sind die sog. Belladonna-Alkaloïde. Die wildwachsende Pflanze enthält nachweislich ursprünglich vorzugsweise Hyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$, daneben kleinere Mengen Atropin und wohl auch Hyoscin und andere Basen. Der Alkaloïdgehalt der Blätter schwankt von 0,2—0,6 Proc. und darüber. Die Basen sind als Malate vorhanden. Ausserdem enthalten die Blätter Belladonin, nach Ladenburg und Roth ein Gemenge von Atropin und Oxyatropin, nach Merling ein Alkaloid von der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ und danach vom Atropin durch Mindergehalt von einem Molekül H_2O verschieden, ferner Asparagin (welches zuweilen aus dem Extrakt auskrystallisirt), einen Schillerstoff, Chrysatropasäure (mit Scopoletin identisch, $C_9H_5(CH_3)O_4$), Leukatropasäure ($C_{17}H_{32}O_5$), Bernsteinsäure, Cholin.

Die Asche der bei 100° getrockneten Blätter beträgt 14,5 Proc. (Flückiger). In 100 Th. des Pulvers fand E. Dieterich (1888) Wasser 9,45—12,25 Proc., Asche

[1]) Unter Umständen scheinen sie sogar ganz zu fehlen. (De Bary, vgl. Anatomie p. 150.)

11,15—13,20 Proc., Kaliumcarbonat, berechnet auf die Asche, 18,57—41,67 Proc., auf die Substanz 2,07—5,80 Proc.

Zum **Nachweis der Belladonnablätter** in Gemengen können die oben beschriebenen Krystallsandzellen (die aber fehlen können und auch in andern Solaneen vorkommen), und die Trichome wichtige Anhaltspunkte geben, entscheidend ist oft aber nur die pupillenerweiternde Eigenschaft, welche die Pflanze dem Atropin verdankt.

Einsammlung. Wie das Arzneibuch vorschreibt, werden die Blätter (wobei übrigens nebenher bemerkt sein mag, dass die Bezeichnung Belladonnablätter unkorrekt ist, und dafür Tollkirschenblätter am Platz gewesen wäre, da das Arzneibuch sonst mit grosser Consequenz deutsche Namen angewendet hat, z. B. Spir. Meliss. comp. = Karmelitergeist) von der blühenden, wildwachsenden Pflanze gesammelt und unter 30° rasch getrocknet. 7 Th. frische geben 1 Th. trockne. Trocken sind sie stark zusammengeschrumpft und haben den schwach narkotischen Geruch, der bei den frischen Blättern deutlich ist, fast verloren. Der Geschmack ist dann widerlich schwach bitter.

Als **Verwechslungen** werden genannt die Blätter der *Scopolia carniolica Jacq.*, die sehr dünnhäutig, durchscheinend, hellgrün, schmal länglich, nach oben breiter und kahl sind; ferner die von *Solanum nigrum* L., die eiförmig oder fast dreieckig, gestielt und kurz in den Stiel verschmälert, ganzrandig oder abstehend, eckig oder buchtig gezähnt, 4 bis 8 cm lang und 3 bis 4 cm breit sind.

Anwendung. Aeusserlich und innerlich bei Nervenkrankheiten, Keuchhusten, Epilepsie, verschiedenen Neurosen. Innerlich normirt das Arzneibuch die Einzelgabe auf 0,2, die Tagesgabe auf 1,0, gegen 0,2 resp. 0,6 der Ph. G. II. (Vgl. auch Atropinum sulfuricum.)

Der Schlusssatz aus dem Texte des Arzneibuches gehört streng genommen zum Artikel Extractum Belladonnae, wo das Erforderliche auch noch einmal steht; es ist also festzustellen, dass die Droge, aus der das Extrakt bereitet wird, nicht aus den Blättern (*Folia*), sondern aus dem ganzen oberirdischen Theil der blühenden Pflanze (*Herba*) besteht.

Folia Digitalis.

Fingerhutblätter; Feuilles de Digitale; Grande digitale; Foxglove-leaves.

Von *Digitalis purpurea;* zur Blüthezeit von wildwachsenden Pflanzen zu sammeln. Dünne, unregelmässig gekerbte, in den Blattstiel auslaufende Blätter von länglich eiförmigem Umrisse, höchstens 3 dm Länge und 15 cm Breite erreichend.

Das reich verzweigte Adernetz ist besonders unterseits stark ausgeprägt und trägt hier einen Filz von nicht verästelten, weichen Haaren.

Fingerhutblätter geben mit 10 Theilen siedendem Wasser einen bräunlichen, blaues Lackmuspapier röthenden, widerlich bitteren, nicht aromatischen Auszug von eigenartigem Geruche, welcher durch Eisenchlorid zunächst ohne Trübung dunkel gefärbt wird; nach einigen Stunden entsteht ein brauner Absatz. Verdünnt man 1 Theil des Auszuges mit 3 Theilen Wasser, so muss durch Zutröpfeln von Gerbsäurelösung eine Trübung, in dem unverdünnten Auszuge aber ein reichlicher

Niederschlag entstehen, welcher von überschüssiger Gerbsäurelösung nur schwer aufgelöst wird.

Vorsichtig, nicht über 1 Jahr aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Geschichtliches. Den Alten war der Fingerhut unbekannt und die alten deutschen Botaniker und Aerzte (Fuchs, Tabernaemontanus u. A.) erwähnen ihn wohl, scheinen ihn aber kaum angewandt zu haben, da sie ihn seiner Bitterkeit wegen mit dem Enzian auf eine Stufe stellen. Dagegen lässt sich sein Gebrauch nach Flückiger, zunächst wohl als Volksmittel, in England bis in's 11. Jahrhundert zurückverfolgen. 1650 fanden die Blätter Aufnahme in die Londoner Pharmakopöe. Um seine Einführung in die Medicin machte sich besonders M. Withering in Birmingham bekannt. (1775.)

Abstammung. *Digitalis purpurea* L., Familie der Scrophulariaceae, Unterfamilie der Antirrhineae, einheimisch durch ganz Westeuropa bis Südskandinavien, besonders gern in Bergwäldern, seltener in der Ebene; häufig als Zierpflanze, seltener zu arzneilichem Gebrauche kultivirt. Die zweijährige Pflanze treibt im ersten Jahre eine grosse Rosette von bodenständigen Blättern. Im 2. Jahre entwickelt sich der bis 2 m

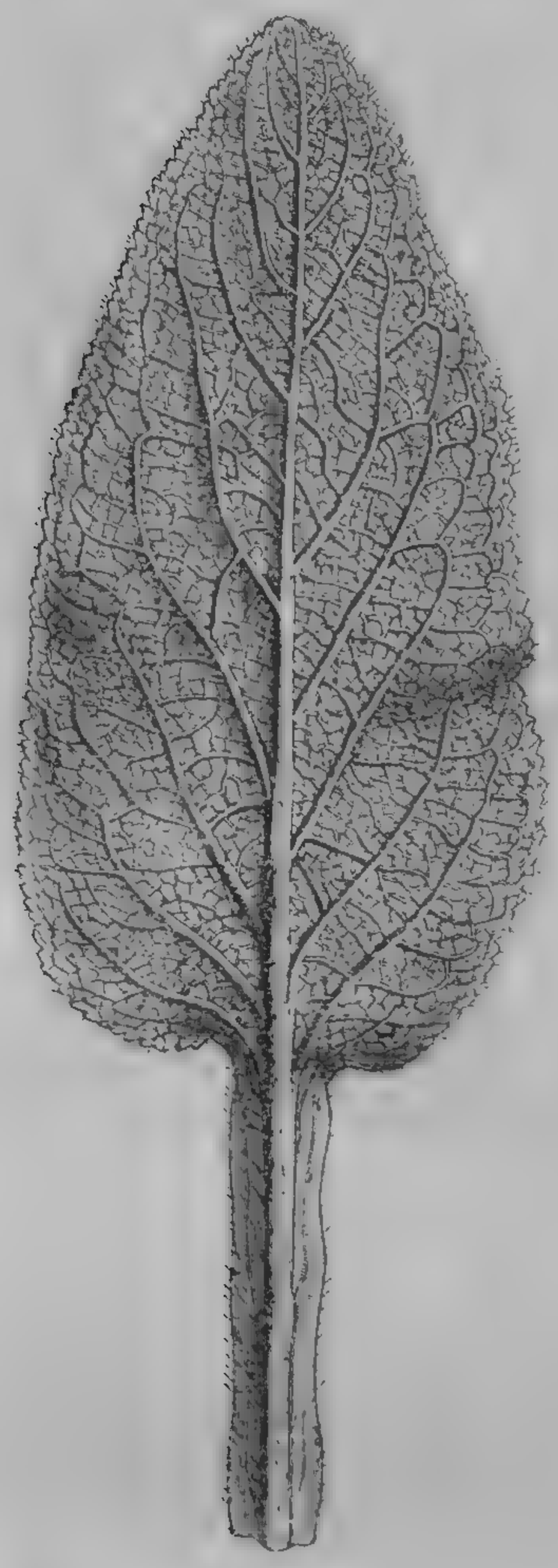


Fig. 181.
Fingerhutblatt von der Unterseite. 1/3.

D. p.

Fig. 182. Stück eines Fingerhutblattes, gegen das Licht gehalten, um zwischen den grösseren Adern das feine Netz zu zeigen.

hohe, meist einfache Stengel mit alternirenden Stengelblättern, und grosser einseitswendiger Traube, deren Blüthen von Deckblättern gestützt sind. Der 5theilige Kelch umschliesst eine bauchig glockige, oberhalb des Fruchtknotens eingeschnürte Corolle mit schiefem, fast zweilippigem Saum. Die didynamischen Staubgefässe sind der Kronröhre angedrückt und im Antherentheile paarweis genähert. Der ebenfalls angedrückte Griffel spaltet sich in 2 Narben. Frucht eine wandspaltig-zweiklappig aufspringende Kapsel mit zahlreichen Samen.

Beschreibung. Die Blätter sind eiförmig länglich, spitz, die untersten in einen langen, geflügelten Blattstiel verschmälert, die oberen am Stengel kurzge-

stielt oder sitzend, alle ungleich oder fast doppelt gekerbt mit einem kleinen hellen Drüschen auf der Spitze jedes Zahnes. Runzlig, oberseits dunkelgrün, flaumig, unterseits, besonders an den Nerven, deren Netz hier besonders deutlich hervortritt, weichfilzig. In der Kultur wird die Pflanze häufig kahl. Gegen das Licht gehalten, sieht man innerhalb dieses gröberen Netzes noch ein feineres, durchscheinendes. (Fig. 182.)

Die Zellen der Epidermis der Oberseite sind polygonal, die hier etwas spärlicher wie auf der Unterseite vorhandenen Spaltöffnungen sind verhältnissmässig schmal, die Epidermis der Unterseite zeigt im Umriss wellenförmige Zellen und zahlreiche, breitere Spaltöffnungen. Die Haare bestehen aus bis 6zelligen Gliederhaaren, die an den Scheidewänden etwas angeschwollen, häufig collabirt und mit winzigen Wärzchen bedeckt sind. Hin und wieder haben solche Haare ein einzelliges Köpfchen. Daneben

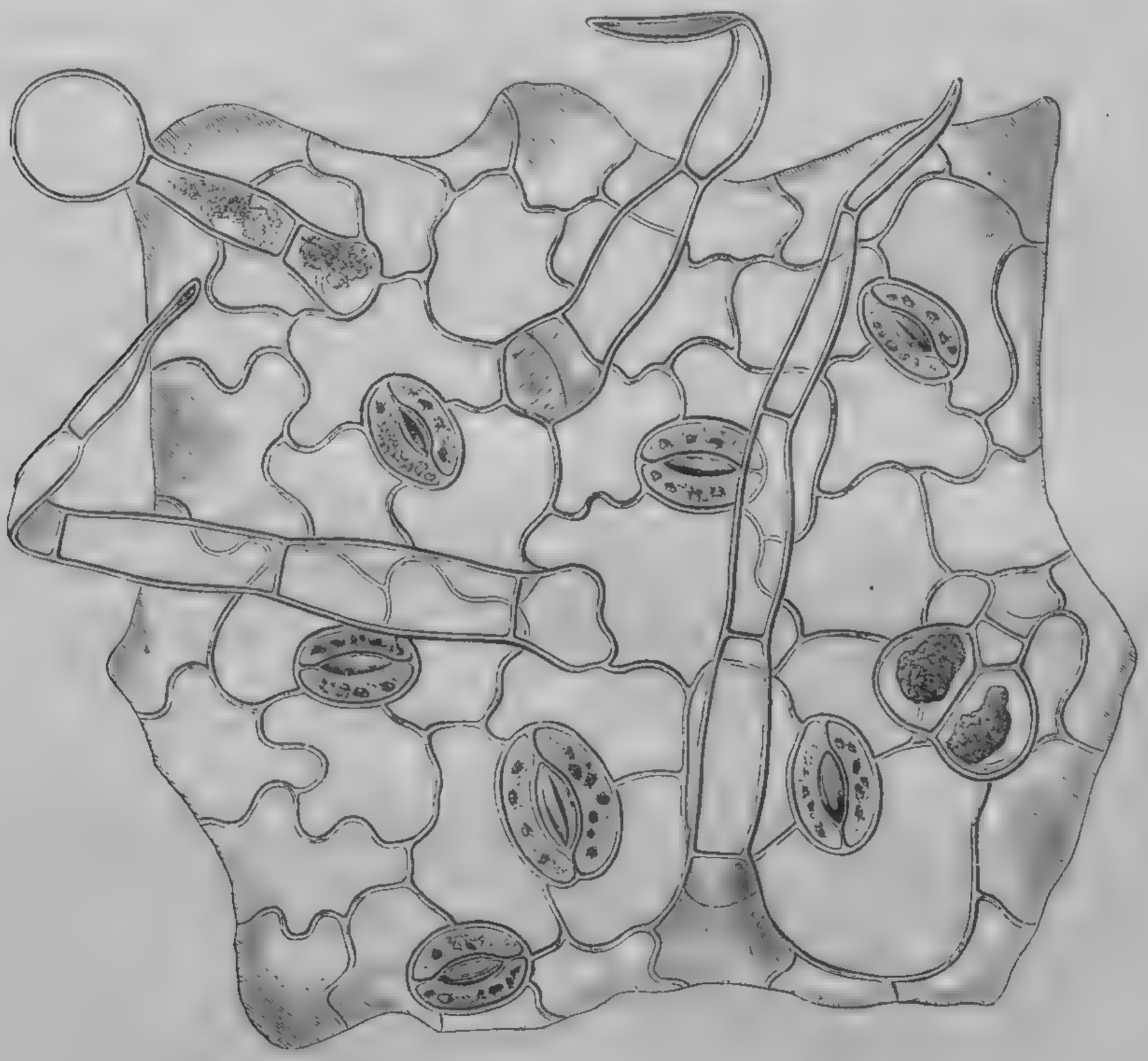


Fig. 183. Epidermis der Unterseite des Fingerhutblattes. (Nach Moeller.)

kommen kurzgestielte Drüsenhaare mit 1 oder 2 zelligem Köpfchen vor. Krystalle fehlen. (Unterschied von den officinellen Solaneenblättern.) Pallisadenparenchym und Mesophyll normal. (Fig. 183.)

Der frisch widerliche Geruch verschwindet beim Trocknen fast völlig, tritt aber beim Infusum sehr deutlich wieder hervor.

Bestandtheile. Im Jahre 1845 isolirte Homolle zuerst das wirksame Princip der Fingerhutblätter und nannte es Digitalin; es zeigte sich aber bald, dass das kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge war. Seit dieser Zeit sind sehr zahlreiche Untersuchungen gemacht, ohne völlige Klarheit zu bringen. Am meisten haben die Untersuchungen Schmiedeberg's die Sache gefördert, der 4 Körper isolirte, die in den Handelsdigitalinen und in der Droge vorkommen: 1. Digitonin $C_{31} H_{53} O_{17}$ (?), weisses, amorphes, in Wasser und Weingeist leicht, schwerer in absolutem Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Ist dem Saponin ähnlich. Verdünnte Säuren spalten es in Zucker, Digitorescin und Digitoneïn. Ist an der eigenthümlichen Wirkung des Fingerhuts unbetheiligt. 2. Digitalin $(C_5 H_8 O_2)$ n. Farblose, stark lichtbrechende, kugelförmige, nicht krystallinische Körperchen, in kaltem Wasser kaum

löslich, wenig in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol löslich. In concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich, die durch eine Spur Brom prachtvoll rosenroth wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure wird es in Glykose und Digitaloresin gespalten. Bedingt nebst dem folgenden die Wirkung des Fingerhuts. 3. Digitaleïn. Bildet eine gelbe, amorphe Masse, leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether und Chloroform löslich, in wässeriger Lösung stark schäumend. Spaltet sich beim Kochen in Glykose und Digitaliresin. 4. Digitoxin $C_{21} H_{32} O_7$ (?). Farblose, perlmutterglänzende Nadeln oder vierseitige Blättchen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt 240°. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit sehr verdünnten Mineralsäuren wird er in Toxiresin, eine harzartige, in Wasser unlösliche Substanz übergeführt. Es ist also kein Glycosid. Der am giftigsten wirkende Bestandtheil des Fingerhuts.

Zahlreiche andere, in der Litteratur aufgeführte Bestandtheile sind theils Zersetzungsprodukte der genannten, theils nicht genügend bekannt, auch nicht reine chemische Individuen. Von Marmé wurde Inosit nachgewiesen. Die Asche beträgt 10,56 Proc. (Flückiger). Da eine Anzahl der Bestandtheile mit Gerbsäurelösung sich verbinden, erscheint die vom Arzneibuch vorgeschriebene Methode der Prüfung ganz geeignet, einen Anhalt zur Beurtheilung der Güte der Fingerhutblätter zu geben.

Die den Namen „Digitalin“ führenden Präparate des Handels sind Gemenge verschiedener Bestandtheile oder Zersetzungsprodukte solcher. Digitalin von Nativelle besteht vorzugsweise aus Schmiedeberg's Digitoxin neben geringen Mengen von Paradigitogenitin, einem Zersetzungsprodukt des Digitonins und Toxiresin. Digitalin von Homolle besteht aus Schmiedeberg's Digitalin neben wenig Digitoxin und Digitogenin. Das Digitalin der Ph. Brit. soll im Wesentlichen diesem Präparat entsprechen. Deutsches Digitalin besteht aus Schmiedeberg's Digitalein, Digitonin, neben geringen Mengen Digitalin und Digitoxin.

Ferner seien erwähnt Digitalinum amorphum, Digitalinum crystallisatum, Merk's und Felten's Digitalin. Alle diese Präparate sind natürlich auch in ihrer Wirksamkeit sehr verschieden und es ist nothwendig, dass der Apotheker sich vor der Dispensation eines derselben Gewissheit darüber verschafft, dass er das vom Arzt in seiner Ordination gewollte auch wirklich verabfolgt, da andernfalls schlimme Folgen entstehen können.

Verwechslungen und Verfälschungen. Die Blätter kultivirter Pflanzen, die das Arzneibuch verwirft, sind meist weniger behaart, oft sogar ganz kahl. Die Blätter von *Digitalis ambigua* Murray, die übrigens nach Paschkis den officinellen in Bezug auf Wirksamkeit gleichstehen, sind stiellos, schmäler (bis 6 cm breit), lang eiförmig, mehr zugespitzt, minder behaart, mit weniger stark hervortretendem Adernetz. Aehnlich sind die Blätter von *D. lutea* L. und *D. parviflora* Lam. Die Blätter von *Verbascum*-Arten haben Sternhaare, sie sind dicker und schmecken nicht bitter. Die von *Inula Conyza* DC. sind lebhaft grün, elliptisch, brüchig, spitzig, oberseits weichhaarig, unterseits dünnfilzig, gesägt oder ganzrandig. Innerhalb des groben Fasernetzes im durchfallenden Lichte kein feineres; kaum bitter.

Die Blätter von *Symphytum officinale* L. sind herablaufend, untere eilanzettförmig, in den Blattstiel verschmälert, obere lanzettlich, rauhhaarig, ganzrandig, nicht bitter.

Die von *Teucrium Scorodonia* L. sind nicht filzig, gestielt und herzförmig.

Zum Nachweis der Folia Digitalis giebt die mikroskopische Untersuchung wichtige Anhaltspunkte: einzelne Haare mit den häufig collabirten Zellen sind auch im Pulver nicht schwer aufzufinden; wenn grössere Fragmente vorliegen, so ist im durchfallenden Lichte nach dem erwähnten feinen Adernetze zu suchen. Um das Pulver von dem Pulver der Fol. Belladonnae oder Hyoscyami zu unterscheiden, ist die Abwesenheit von Krystallen in den Digitalisblättern im Auge zu behalten. — Eine Entscheidung in forensischen Fällen z. B. bringt nur die Abscheidung des Digitalins und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser.

Anwendung. Die Digitalis mindert den Blutumlauf und daher die Pulsfrequenz und Körperwärme, wirkt deprimirend auf die Nerven der Geschlechtsorgane und vermehrt die Harnabsonderung. In grossen Gaben (schon 0,5 gr) wirkt sie toxisch. Man wendet sie in Gaben von 0,03—0,1—0,2 gr an bei entzündlichen Herzleiden, bei Hyper-

trophie und Erweiterung des Herzens, Schlagadergeschwülsten, bei Entzündungen der Hirnhäute und Brustorgane, bei Fiebern, Blutungen, Tuberculose, Wassersucht etc. an. Das von den Fingerhutblättern bereitete Infusum zeigt oft die unangenehme Eigenschaft zu gelatiniren. Nach Bernbeck hat das seinen Grund im Pectingehalte der Blätter, der besonders im ersten Jahre ein hoher ist, so dass das Gelatiniren bei der vorschriftsmässig von der blühenden Pflanze gesammelten Droge weit weniger zu befürchten ist.

Folia Farfarae.

Huflattigblätter; Feuilles de tussilage ou de pas d'âne; Coltsfoot-leaves.

Die grundständigen, langgestielten, handgrossen Blätter der *Tussilago Farfara*. Von dem herzförmigen Grunde bis zu der kaum hervortretenden Spitze erreichen sie oft 1 dm Länge bei nicht geringerer Breite. Oberseits von dunkelgrüner Farbe, sind sie auf der Unterseite mit einem leicht ablösbaren, dichten, weissen Filze bedeckt, welcher aus sehr langen, dünnen, nicht verzweigten Haaren besteht. Geruch und Geschmack unbedeutend.

Fig. 184. Blühende Pflanze von Tussilago Farfara L. (Nach Baillon.)

Geschichtliches. Bei den Alten bereits als Hustenmittel (tussis, daher Tussilago bei Plinius) im Gebrauch. Der Name Huflattich (von der Form der Blätter) schon bei der h. Hildegard und weit in Deutschland verbreitet.

Abstammung und Beschreibung. *Tussilago Farfara* L., Familie der Compositae, Unterfamilie der Tubuliflorae, heimisch in den gemässigten und kalten Ländern der alten Welt und in Nordamerika eingebürgert, ist ein mit tiefgehendem, mehrköpfigem, unterirdische Ausläufer treibendem Rhizom ausdauerndes Kraut. Im ersten Frühjahr erscheinen die weissfilzigen, nur mit Schuppenblättern besetzten Blüthentriebe, die ein goldgelbes Blüthenköpfchen tragen. (Fig. 184.) Nach der Blüthezeit entwickeln sich die grundständigen Laubblätter. Diese sind gross, langgestielt, herzförmig rundlich, winkelig, gezähnt, die Zähne rothbraun, knorpelig. Oberseits kahl, sind sie, wenigstens in der Jugend, unterseits von langen Haaren filzig. Die Haare bestehen aus einer Anzahl kürzerer, etwas angeschwollener Zellen, an die sich eine dünnere, am Grunde ebenfalls angeschwollene, ausserordentlich lange Endzelle anschliesst.

Die Epidermiszellen der Unterseite haben stark gewellte Wände. Auf dem Querschnitt schliesst sich an eine 3 fache Schicht von Pallisadenzellen ein aussergewöhnlich lockeres Parenchym, das weite Maschen bildet, die auf durchsichtig gemachten Stücken der Droge sehr deutlich hervortreten. (Fig. 185.) Der Blattstiel zeigt unter der Epidermis sehr ausgeprägtes Collenchym, bei dem besonders die Tangentialwände stark verdickt sind.

Man sammelt sie im Mai und Juni, 5—6 Th. frische geben 1 Th. trockne.

Bestandtheile. Bonduvant fand 1887 eine geringe Menge ätherischen Oeles, 2,63 Proc. eines mit Aether extrahirbaren glykosidischen Bitterstoffes, ferner kautschuk-

Fig. 185.
Querschnitt durch das Blatt von Tussilago Farfara L.
(Von der Endzelle des Haares ist nur der Anfang gezeichnet.)

artige Substanz. Dextrin, Schleim, Gallussäure und 6,21 Proc. eiweissartige Materie. Die Asche betrug 17,10 Proc. der trocknen Blätter und enthielt Chloride, Carbonate, Phosphate und Silicate von Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium.

Verwechslungen. Die Blätter von *Petasites officinalis* Moench haben bis 60 cm im Durchmesser, sie sind kaum eckig, die von *Petasites tomentosus* DC. sind nierenförmig, auf der Unterseite schneeweiss filzig. Beide sind den Huflattichblättern ähnlich gebaut, doch haben sie nur eine Schicht von Pallisadenzellen. Die Blätter der Klette, *Lappa officinalis* All. und *L. tomentosa* Link. sind meist oval herzförmig, zugespitzt, klein gezähnt, auf der unteren Fläche mit hervortretenden Nerven.

Anwendung. Die Huflattichblätter sind in Folge ihres Schleimgehaltes ein beliebtes Hustenmittel.

Folia Jaborandi.

Jaborandiblätter; Folia Pilocarpi; Jaborandi; Janguarandy; Javarandy.

Die langgestielten, meist ganz kahlen Fiederblätter des *Pilocarpus pennatifolius*. Sie bestehen aus 2 oder 3, seltener 4 sitzenden oder kurzgestielten Jochen derb lederartiger, ganzrandiger Fiederblättchen und 1 unpaarigen Endblatte, welches von einem bis 3 cm langen Stiele getragen wird. Die Fiederblättchen sind lanzettlich oder oval, vorn stumpf oder ausgerandet, bis 16 cm lang und 4 bis 7 cm breit. Das Blattgewebe lässt äusserst zahlreiche, durchscheinende Oelräume erkennen; Geschmack scharf.

Geschichtliches. Unter dem Namen *Jaborandi* u. s. w. (s. o.) werden in Südamerika eine Anzahl Pflanzen medicinisch verwendet, die verschiedenen Familien: Scrophularineae, Piperaceae, Rutaceae angehören (Flückiger, Pharmakognosie, Encyklopädie d. ges. Ph. Bd. V, 358). Jaborandi, zunächst von Piperaceen, ist seit der Mitte des 17. Jahrhunderts in Europa bekannt. Auf die officinelle Droge lenkte zuerst Dr. Continho aus Pernambuco die Aufmerksamkeit. Hardy entdeckte darin 1875 das Alkaloid Pilocarpin, nachdem Rabuteau bereits ätherisches Oel aufgefunden hatte.

Abstammung. *Pilocarpus pennatifolius* Lemaire (Familie der Rutaceae, Unterfamilie der Cusparieae), ein Strauch mit rothgelb behaarten Zweigen und in dichten, endständigen Trauben stehenden, rothbraunen Blüthen mit lederigen, spitzlanzettlichen Kronblättern ist in den östlichen Provinzen Brasiliens heimisch. Er liefert die offizinelle Droge, Jaborandi v. Pernambuco. Vielleicht sind dabei auch die in Südbrasilien wachsenden *P. pauciflorus* St. Hilaire und *P. Selloanus* Engler betheiligt. Auf Grund seiner Untersuchung der officinellen Blätter glaubte Poehl (1879) dieselben von einer besonderen Art: *P. officinalis* Poehl ableiten zu sollen, die aber nach Flückiger nur eine unerheblich abweichende Form von *P. pennatifolius* sein dürfte.

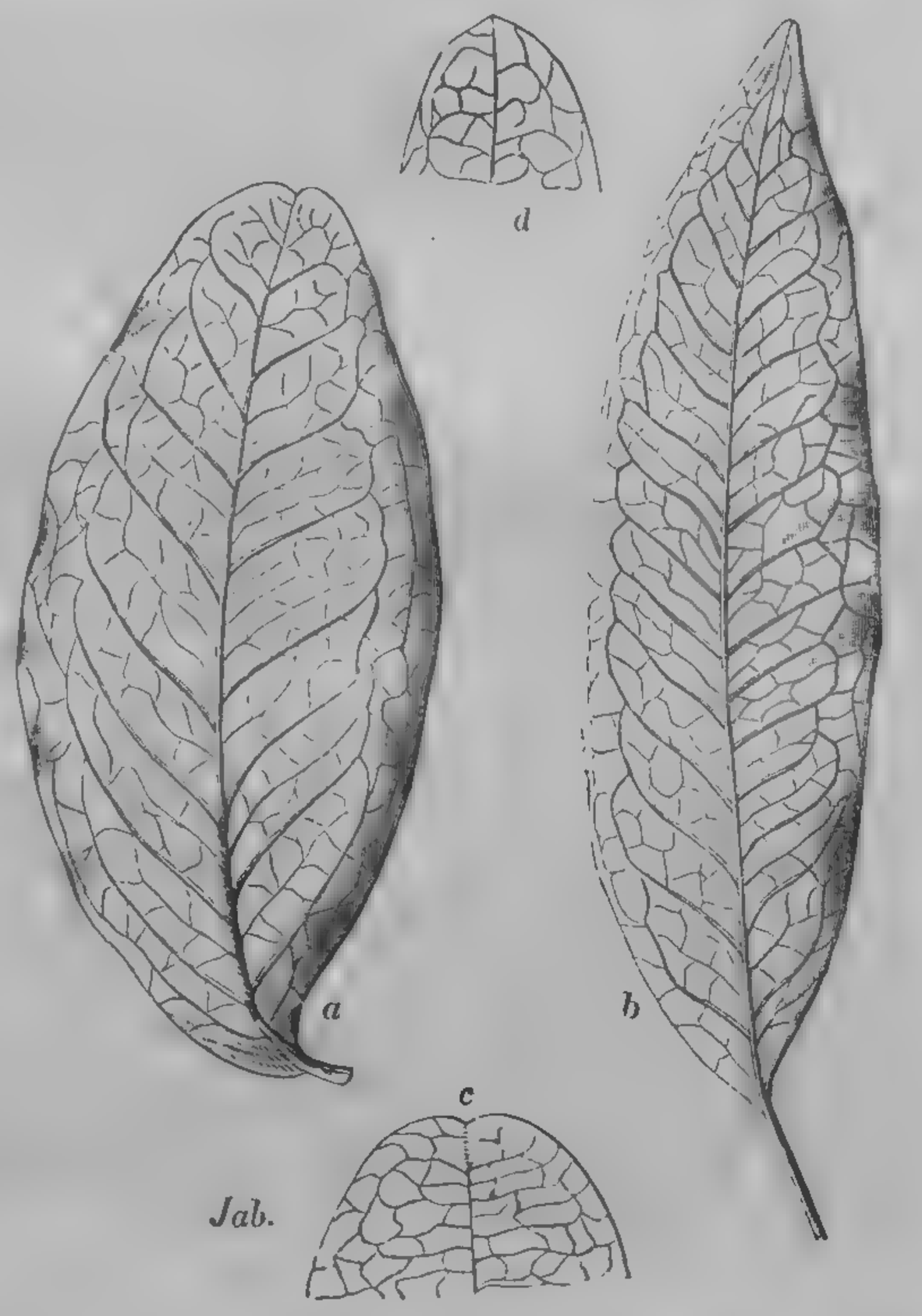


Fig. 186. Fol. Jaborandi. Theilblättchen desselben Blattes, um die Verschiedenheiten der Form zu zeigen. 1/2.

Beschreibung. Die Blätter sind gegenständig, abwechselnd oder zu 3 im Wirtel gestellt, bis 50 cm lang, unpaarig gefiedert, die einzelnen Fiederblättchen, die die Droge bilden, ganzrandig, oberseits kahl, unterseits schwach behaart, wovon aber an der trocknen Droge wenig mehr zu sehen ist, mit vielen durchscheinenden Punkten, der rothbraune Mittelnerv tritt unterseits stark hervor; ihm entspricht auf der Oberseite eine schwache Rinne; von ihm entspringen fast unter rechtem Winkel Sekundärnerven, die am Rande anastomosiren, die

von diesen entspringenden Tertiärnerven füllen die Zwischenräume mit ziemlich weiten Maschen. Die Gestalt der Blättchen ist eine ziemlich wechselnde, entweder sind sie lanzettlich, oben stumpf oder ausgerandet, bis 16 cm lang, bis 7 cm breit, oder kürzer, breit oval und dann vorn tief ausgerandet. Beide Formen finden sich an demselben Blatt. (Fig. 186.)

Die Epidermis der Oberseite trägt eine sehr starke, wellig streifige Cuticula. An die Epidermis schliesst sich eine einfache Schicht ziemlich kurzer Pallisadenzellen und an diese ein lockeres Mesophyll. Die Zellen der Epidermis der Unterseite, die übrigens allein Spaltöffnungen zeigt, sind etwas kleiner wie die der Oberseite, ihre Cuticula ist gekörnt. Im Mesophyll sind ansehnliche, lysigene Oelbehälter, die durchscheinenden Punkte, und Drusen von Kalkoxalat enthalten. (Fig. 187.)

Die Handelswaare ist oft von brauner Farbe, ohne dass dadurch die Wirksamkeit beeinflusst zu werden scheint und stark mit Stielen vermengt, die vor der Benutzung herauszusuchen sind. Der Geschmack ist scharf aromatisch. Beim Kauen verursachen sie zunächst ein Brennen am vorderen Theil der Zunge, dann anhaltende Speichelabsonderung.

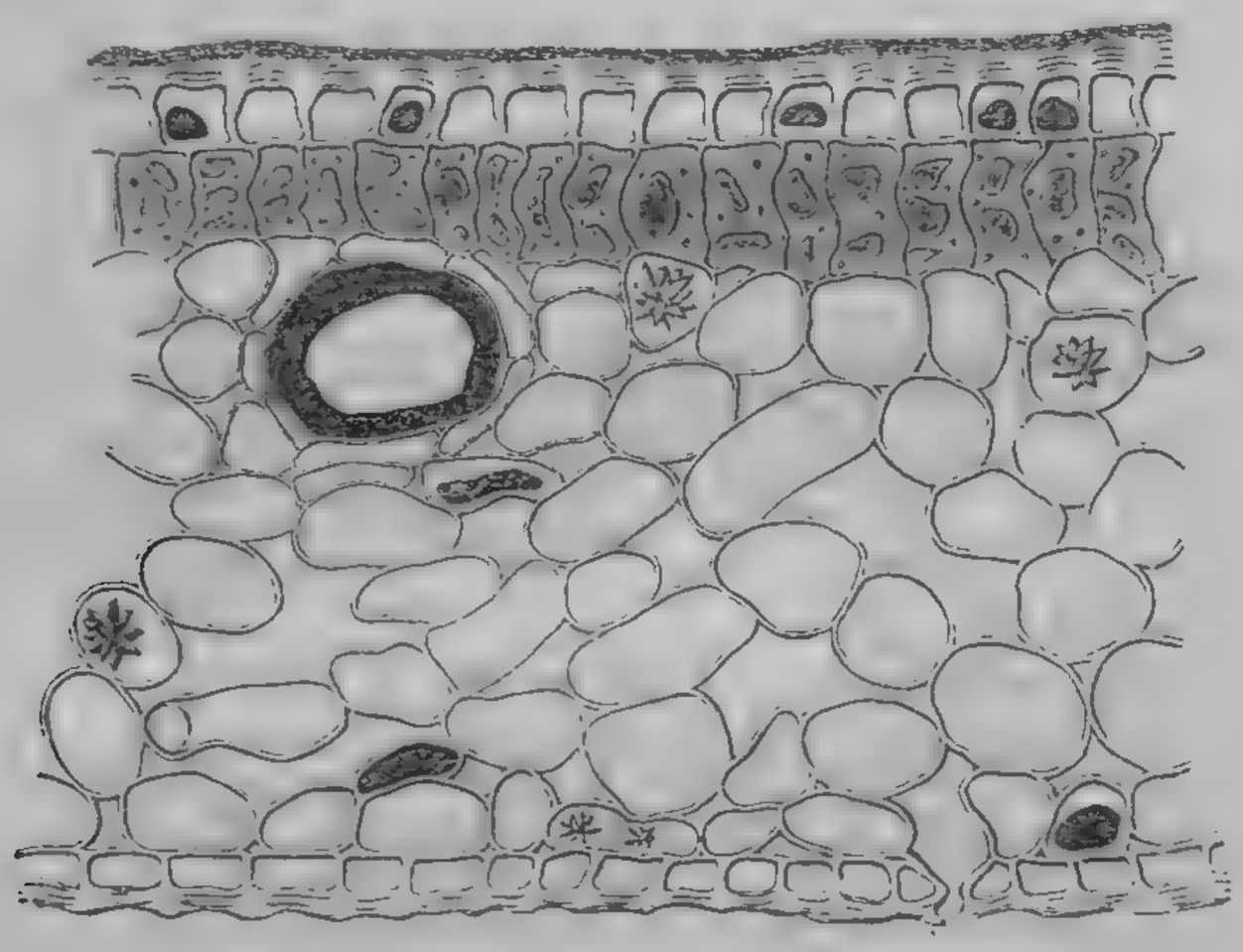


Fig. 187. Querschnitt durch ein Jaborandiblatt.

Bestandtheile. Die Jaborandiblätter enthalten 0,4—0,56 Proc. eines ätherischen Oeles, das ungemein kräftig riecht. Spez. Gew. 0,875, Siedepunkt 180—190°. Die bei mehr als 260° übergehenden Antheile enthalten einen festen, paraffinartigen Körper. Nach Hardy besteht es hauptsächlich aus Pilocarpen, einem Terpen; Poehl hat darin einen Körper aufgefunden, den er für Carven hält. Der medicinisch wichtigste Bestandtheil ist das Alkaloïd Pilocarpin, das zu 0,159—1,97 Proc. (Poehl) darin enthalten ist; ferner sind noch folgende Alkaloïde darin aufgefunden: Jaborin, wahrscheinlich dem Pilocarpin isomer, Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_3$, Jaboridin $C_{10}H_{12}N_2O_3$, wahrscheinlich identisch mit Jaborandin. Jaborin wirkt ähnlich wie Atropin, während die Wirkung des Pilocarpidins der des Pilocarpins, welches als methylirtes Pilocarpidin anzusehen ist, gleicht. Diese Alkaloïde hat man ausser in den officinellen Jaborandiblättern auch in denen von *Piper reticulatum* und anderen Arten von Piper aufgefunden. Es scheint, als ob jüngere Blätter reicher an Pilocarpin sind, wie ältere. (Vgl. auch Pilorcarpinum hydrochloricum.)

Verwechslungen und Verfälschungen, besonders mit anderen Jaborandisorten sind nicht unmöglich, aber durch eine genaue und aufmerksame Betrachtung und Untersuchung leicht zu vermeiden. 1881 tauchten falsche Jaborandiblätter auf, die nach Tschirch mit Wahrscheinlichkeit ebenfalls von einer Rutaceae abstammten (Pharm. Ztg. 1881 S. 306).

Anwendung. Die Anwendung der Jaborandiblätter als schweisstreibendes Mittel im Theeaufguss ist von der des Pilocarpins so ziemlich verdrängt worden. Die Dosis würde etwa 6 gr und 12 gr für den Tag betragen.

Folia Juglandis.

Walnussblätter; Feuilles de noyer; Walnut-tree-leaves.

Von *Juglans regia.* Der bis 3 dm lange Blattstiel ist mit 1 bis 4, am gewöhnlichsten mit 3 Paaren nicht genau gegenüberstehender Fiederblätter und einem gewöhnlich grösseren Endblatte besetzt. Die ersteren erreichen 15 cm Länge und über 5 cm Breite; alle Blättchen sind ganzrandig, eiförmig, kahl, im durchfallenden Lichte nicht punktirt. Geschmack kratzend, kaum aromatisch.

Walnussblätter dürfen nicht schwärzlich aussehen.

Geschichtliches. Die Walnuss, *Jovis glans*, wird schon von Plinius und Dioscorides erwähnt. Die arabischen Aerzte benutzten die Blätter, und in dem Capitulare Karl des Grossen finden „Nucarii" Erwähnung. Der Name Walnuss bedeutet wälsche Nuss, wegen ihrer Herkunft.

Abstammung. Der Walnussbaum, *Juglans regia* L., ist ein etwa 20 Meter hoher Baum der Juglandeen. Die männlichen Blüthen bilden Kätzchen, die weiblichen stehen in kleinen Büscheln zusammen. Die Blätter sind wechselständig und unpaarig gefiedert.

Der ursprünglich in Vorderasien, vielleicht auch in Griechenland einheimische Baum ist jetzt fast durch ganz Europa verbreitet.

Beschreibung. Die von dem Arzneibuch gegebene Beschreibung kann noch in etwas erweitert werden. Die Fiederblättchen kommen auch zu 5 und 6 Paaren, wenn auch nicht häufig vor. Diese variiren mitunter in Form und Farbe. Sie sind dann mehr rundlich, auch eingeschnitten oder gefleckt und weissrandig.

Die Fiederblätter sind derb und meist mit einer Spitze versehen. Der Rand ist oft schwach geschweift. Das grosse Endblatt wird bis 2 dm lang und 1 dm breit. Nur dieses ist langgestielt. Die seitlichen Blätter nehmen nach der Basis des Blattstieles gleichmässig an Grösse ab.

Die Blattfläche ist zwar kahl, aber in den Nervenwinkeln der Unterseite stehen zu Büscheln vereinigte, kegelförmige, einzellige Haare, welche älteren Blättern jedoch fehlen. Die Unterseite jüngerer Blätter ist mit hellgelben Drüsen besetzt.

Die Nervatur besteht aus meist 12 Seitennerven, die vom Mittelnerv in einem halben rechten Winkel abgehen und unter sich durch kleine Quernerven verbunden sind. Die Unterseite lässt die Nervatur deutlicher als die Oberseite hervortreten.

Frische Blätter riechen balsamisch und schmecken herbe, getrocknete verlieren den Geruch fast ganz und schmecken aromatisch kratzend.

Handelswaare. Walnussblätter werden hauptsächlich im Saalthal, bei Nürnberg und in Böhmen gesammelt. Die ersteren Gegenden liefern den Hauptbedarf. Die Produktion ist ausserordentlich ungleichmässig und schwankt in einzelnen Jahren wohl zwischen 1000 und 10000 Kilo trockener Waare.

Anatomie. Der Querschnitt des Blattes bietet keine besonderen Eigenthümlichkeiten, doch sind die einzelligen Haare in den Nervenwinkeln und grosse Oxalatdrusen im Mesophyll recht charakteristisch; dagegen ist der des Stieles der Fiederblättchen charakteristisch.

Derselbe zeigt einen centralen Holzkörper, der halbmondförmig oder verschoben halbmondförmig gestaltet ist. In der Mitte desselben liegt eine deutliche Markpartie aus rundlichen parenchymatischen Zellen. Ebensolche Zellen umgeben ihn, eine breite Rindenpartie bildend.

Die Stielchen lassen sich leicht schneiden und zeigen, in Bleichwasser gelegt, jene Verhältnisse sehr deutlich.

Als **Bestandtheile** der Wallnussblätter ist bis jetzt nur ein Alkaloïd Juglandin (Tanret 1876), Juglon als Hydrojuglon, Inosit und etwas ätherisches Oel aufgefunden. Ersteres ist in Wasser, Alkohol, Aether, und Chloroform löslich und krystallisirbar. Inosit, sog. Muskelzucker, ist in Wasser löslich, in Aether und Alkohol nicht und krystallisirt in Tafeln.

Inosit, Phaseomannit oder Nucit ist keine Zuckerart, wie früher angenommen wurde, sondern Hexahydroxylbenzol, $C_6H_6(OH)_6$. Es reducirt alkalisches Kupfertartrat nicht.

Das Juglon zersetzt sich unter Schwärzung leicht an der Luft, und scheint das Schwarzwerden der unvorsichtig getrockneten Blätter zu bedingen.

Verwechselungen. Die Blätter der bei uns hie und da angepflanzten *Juglans cinerea*, der Butternuss Nordamerikas, unterscheiden sich leicht durch den stumpf gesägten Rand.

Aufbewahrung. Die im Juni zu sammelnden Blätter werden rasch in der Sonne getrocknet und in Blechgefässen aufbewahrt. 3 Theile geben 1 Theil trockene.

Anwendung. Diese lange vernachlässigte Droge ist neuerdings wieder als Specificum gegen skrophulöse Leiden in Aufnahme gekommen.

Bei Karbunkeln werden Abkochungen zu Umschlägen und Extraktlösungen zu Einspritzungen verwendet.

Die Anwendung bei tuberkulösen Erkrankungen wird von einigen Aerzten empfohlen.

Ausserdem dienen die Blätter zur Vertilgung von Ungeziefer und als Material zu Farben.

Folia Malvae.

Malvenblätter; Käsepappel; Rosspappel; Herba Malvae; Feuilles de mauve; Mallow-leaves.

Von *Malva vulgaris* und *Malva silvestris*. Die Blätter der ersteren im Umrisse annähernd kreisrund, bis 8 cm im Durchmesser, oder mehr nierenförmig, am Grunde tief ausgeschnitten, sehr langgestielt, der ungleich gesägt-gekerbte Rand undeutlich gelappt. Die gewöhnlich grösseren Blätter der zweiten Art am Grunde weniger tief ausgeschnitten, besonders die obersten Stengelblätter breit, fünflappig oder dreilappig.

Die Blätter beider Arten sind von schleimigem Geschmacke.

Geschichtliches. Bereits Plinius kennt die Malvenblätter und empfiehlt sie als Gemüse. In Deutschland erwähnt sie die heil. Hildegard im 12. Jahrhundert. (Vgl. *Flores Malvae.*)

Abstammung. *Malva vulgaris* Fries (*M. neglecta* Wallr., *M. littoralis* Detharding, *M. rotundifolia* Bauhin, *Althaea vulgaris* Atfield) wird bis 0,5 m hoch und hat hellrosenroth oder fast weisse Blumenblätter, die tief ausgerandet und 3—4 mal länger als der Kelch sind.

Malva silvestris L. (Althaea silvestris Atfield) dagegen wird meterhoch und hat hellpurpurrothe Kronblätter mit dunklen Streifen. Ihre Länge übertrifft die des Kelches 3—4 mal.

Die genannten Arten sind durch fast ganz Europa und Mittelasien einheimisch, neuerdings auch nach Nord-Amerika eingewandert.

Beschreibung. Die Blätter von Malva vulgaris Fries sind fast kreisrund oder nierenförmig und besonders charakterisirt durch den tiefen Ausschnitt am Grunde

und den 4—5 mal den Längsdurchmesser des Blattes übertreffenden Stiel. Der Querdurchmesser beträgt 4—8 cm.

Durch ganz seichte Einschnitte erscheint die Blattspreite schwach 5—7 lappig. Der Rand ist ungleichmässig gekerbt bis gesägt. (Fig. 188 *v.*)

Die allen Malvaceenblättern eigenthümlichen Stern- oder Büschelhaare (cf. Fol. Altheaae) sind spärlich entwickelt und bestehen aus Gruppen von wenigen, meist 3, einzelligen Haaren.

Die Blätter der Malva silvestris L. bestehen aus 2 Formen. Erstens aus solchen, bei denen die Blattspreite durch bis auf $^1/_3$ derselben hinabreichende Einschnitte 5—7 lappig geworden ist. Die einzelnen Lappen sind rundlich, oder mehr spitz, Fig. 188 *s*. Die zweite Blattform, die sich an den unteren Stengelblättern findet, ist von der Form der Blätter von M. vulgaris nur durch ihre Grösse und den verhältnissmässig kürzeren Stiel unterschieden.

Der Rand ist in allen Fällen unregelmässig gekerbt oder grobgesägt.

Die Behaarung, welche aus meist 6armigen Sternhaaren besteht, ist stärker als bei M. vulgaris.

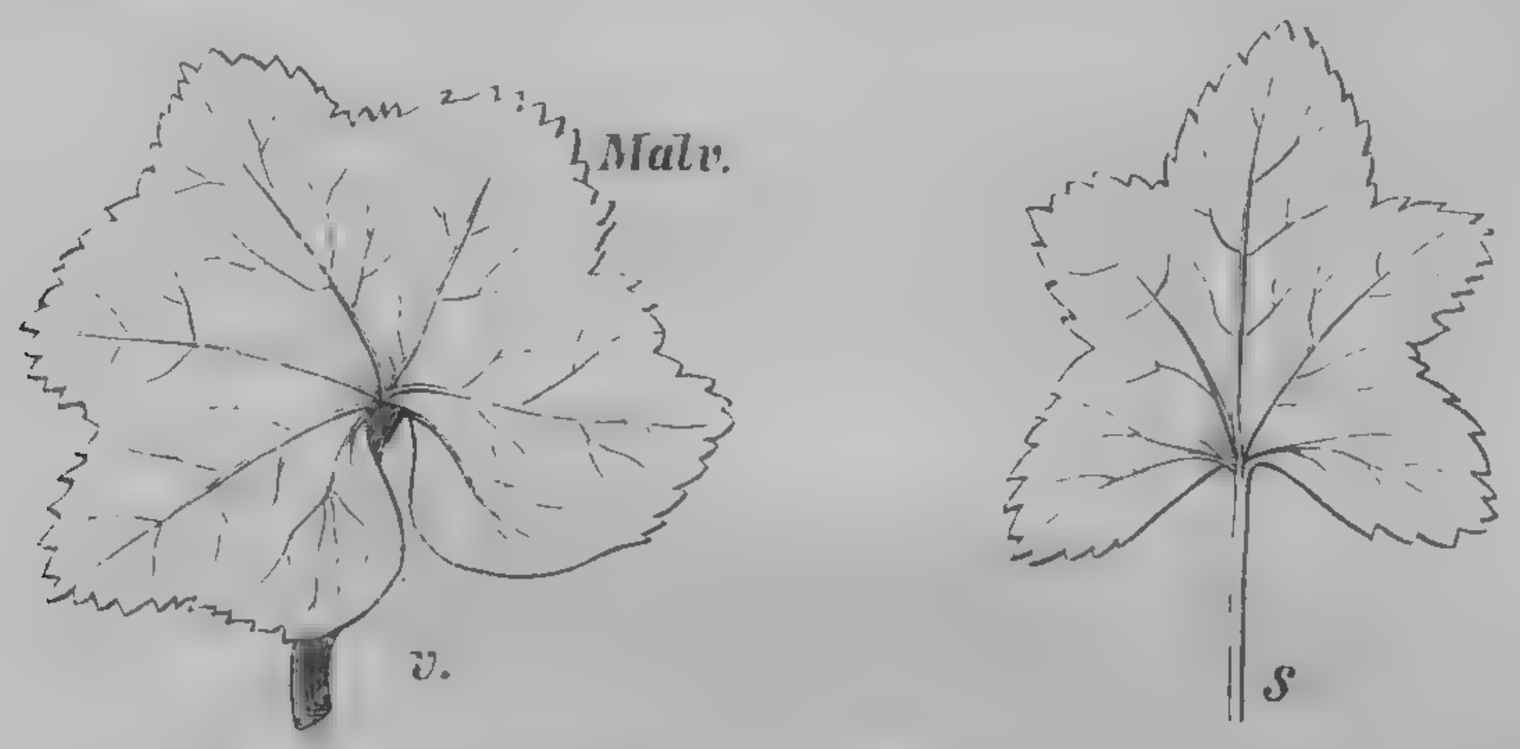


Fig. 188. V. Blatt von Malva vulgaris Fries. S. Blatt von Malva silvestris L. (Verkleinert.)

Handelssorten. Malva vulgaris wird im grösseren Maassstabe in Belgien und Ungarn (Sassin) angebaut und von dort ausgeführt. Die Belgische Waare zeichnet sich durch ausserordentlich gross entwickelte Blätter aus.

Kleine Mengen wildgewachsener Blätter kommen aus der Nürnberger Gegend und Schweinfurt, sowie aus Thüringen (Dorndorf), doch sind diese Sammlungen für den Markt ohne Bedeutung.

Chemie. Ausser Schleim und etwas Gerbstoff enthalten die Blätter keine wirksamen Bestandtheile.

Verwechslungen. Verwechslungen mit anderen Malvaceenblättern sind durch deren handförmige Theilung ausgeschlossen.

Malva mauritiana, die hie und da aus Gärten verwildert ist, lässt sich an den Blättern nicht erkennen und würde deren Beimischung auch ohne Nachtheil sein. Blätter anderer Pflanzen kennzeichnen sich durch das Fehlen der Sternhaare, die durch Abschaben leicht zu erhalten, und zu erkennen sind.

Anwendung. Die Malvenblätter finden wegen ihres Gehaltes an Schleim Anwendung zu erweichenden Umschlägen, Species emollientes des Arzneibuches.

Man sammelt die Blätter im Juni und Juli, 6 Theile geben 1 Theil trockene.

Folia Melissae.

Melissenblätter; Citronen-Melissenblätter; Herba Melissae citratae; Feuilles de mélisse, citronelle; Balm.

Von Kulturformen der *Melissa officinalis*. Breit eiförmige oder herzförmige, stumpf zugespitzte, dünne, kahle oder nur unterseits schwach flaumige Blätter von höchstens 4 cm Länge und 3 cm Breite, am Rande jeder Hälfte der Blattspreite mit 5 bis 10 rundlichen Kerbzähnen.

Geschichtliches. Die Melisse fand schon bei den Alten medicinische Verwendung (Plinius, XXI) und ist jedenfalls schon früh nach Deutschland eingeführt, doch lässt sie sich bei den alten Botanikern meist nicht sicher nachweisen, da man sie mit anderen Labiaten (Leonurus, Melittis, Nepeta, auch wohl Lamium) zusammenwarf. 1521 wird Aqua Melissae genannt, 1522 Herba Melissae. Der Name ist das griechische *μελισσα*, die Biene.

Fig. 189.
Blatt von Melissa officinalis.

Abstammung. *Melissa officinalis* L. (Familie der Labiatae, Unterfamilie der Satureineae), ein aufrechtes, ästiges Kraut vom gewöhnlichen Habitus der Labiaten, Blüthen in blattwinkelständigen Quirlen, halbirt und einseitswendig, mit eiförmigen Deckblättern, Blumenkrone zuerst gelblich, dann weiss, ist heimisch in den Mittelmeerländern und Kaukasien, wird in Deutschland häufig als Bienenfutter und zum Arzneigebrauch kultivirt.

Beschreibung. Die Blätter sind langstielig, breit ei- oder herzförmig, bis 4 cm lang, stumpf, in der Blüthenregion in den Blattstiel verschmälert, grob gesägt. (Fig. 189.) Die Angabe des Arzneibuches, dass die Melissenblätter kahl oder nur unterseits flaumhaarig sind, ist nicht recht zutreffend; es lassen sich folgende Haargebilde u. s. w. unterscheiden. 1. Auf beiden Seiten kegelförmige, kurze, höchstens 2zellige Haare mit stark warziger Oberfläche, die für die Melisse recht charakteristisch sind. 2. Auf der Unterseite 4—6zellige Haare, deren untere Zellen feinwarzig sind. 3. Ebenfalls auf der Unterseite Oeldrüsen mit 4—8zelligem Kopf auf kurzem Stiel, die Träger des ätherischen Oeles, sowie 2zellige Drüsenhaare. Spaltöffnungen finden sich nur auf der Unterseite. Der Geruch ist schwach, aber sehr angenehm citronenartig. Die Blätter werden zur Blüthezeit von kultivirten Pflanzen gesammelt, getrocknet und sollten nicht länger als ein Jahr in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sich das Aroma mit der Zeit merklich verliert. 4 Th. frische geben 1 Th. trockne.

Bestandtheile. 0,1—0,25 Proc. ätherisches Oel, Gerbstoff, bitterer Extraktivstoff, Harz, Schleim.

Verwechslungen. Die ähnlich riechenden Blätter der *Nepeta Cataria* L. *var. citriodora* sind beiderseits weichhaarig, unterseits sogar filzig und breiter, die von *Dracocephalum moldavica* L. sind länglich-lanzettförmig mit breiter Basis, tief und stumpf gesägt. Die in Südeuropa wachsende *Melissa officinalis* L., var. hirsuta Benth. hat grössere, herzfömige, zottig behaarte Blätter von schwächerem Geruch.

Anwendung. Zu Extr. Melissae, Spir. Melissae und als Volksmittel im Theeaufguss.

Folia Menthae piperitae.

Pfefferminzblätter; Pfefferminzthee; Menthe poivrée; Menthe anglaise; Peppermint.

Von *Mentha piperita.* Spitz eiförmige, kurzgestielte, bis 7 cm lange, besonders gegen die Spitze hin scharf gesägte Blätter, welche von einem starken Mittelnerv durchzogen und meist kahl sind. Von kräftigem, eigenartigem Geschmacke.

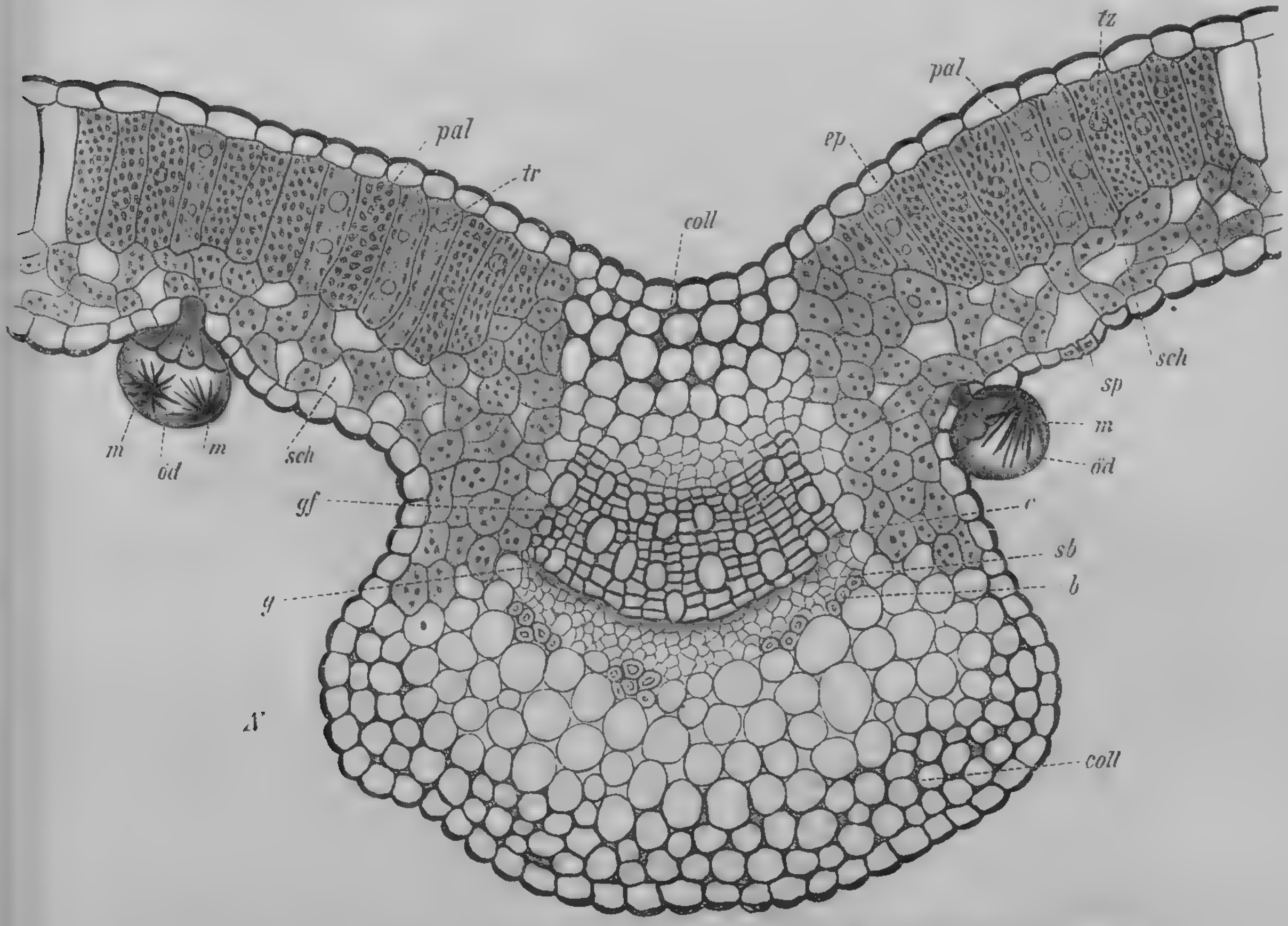


Fig. 190. Querschnitt durch ein Pfefferminzblatt. N Mittelnerv. gf Gefässbündel. c Cambium. sb Siebtheil. g Gefässtheil. b Bastzellen. coll Collenchym. ep Epidermis. pal Pallisadengewebe. sch Schwammparenchym. sp Spaltöffnung. öd Oeldrüsen mit Krystallgruppen m. (Nach Tschirch.)

Geschichtliches. Die erste Erwähnung der Pfefferminze ist von Ray 1696, der die Pflanze von Hertfordshire erhalten hatte; im Laufe des 18. Jahrh. wurde sie in Deutschland eingeführt. — Den Chinesen scheint Pfefferminze schon viel länger bekannt gewesen zu sein.

Abstammung. Die Botaniker neigen der Ansicht zu, dass es eine botanische Art *Mentha piperita* nicht giebt, sondern dass vielmehr mehrere Mentha-Arten unter Umständen, die nicht bekannt sind, den charakteristischen Pfefferminzgeruch in besonders hohem Maasse entwickeln, indem sie in ihrem ätherischen Oel einen besonders hohen Gehalt an Menthol besitzen. Als solche Centren, wo Pfefferminzen entstanden sind, ist einerseits England anzunehmen, von wo sich die Kultur nach Deutschland (Cölleda, Aken, Neudorf, Ringleben, Gebesee), Frankreich, Russland, Amerika (seit etwa 50 Jahren in Massachusetts,

Ohio, Ober-Canada, Michigan, New-York) u. s. w. verbreitet hat und andererseits China und Japan. Die in den erstgenannten Ländern kultivirten Pfefferminzen sind vielleicht Formen der *Mentha aquatica* L. (hirsuta L.) oder der *Mentha silvestris* L. (viridis L.). Die japanische Pfefferminze ist nach Holmes *Mentha arvensis* var. *glabrata* und var. *piperascens* (nach Möller *M. aquatica* L.), ebenso die chinesische. Der letzteren steht in Nordamerika *Mentha canadensis* sehr nahe, die von den Indianern an Stelle der echten Pfefferminze verwendet wird.

Beschreibung. Die Blätter sind bis 8 cm lang, länglich eiförmig oder länglich lanzettlich, scharf zugespitzt, ungleich gesägt, mit 1 cm langem Stiel, oberseits dunkelgrün, unterseits heller, kahl oder nur an den Nerven behaart, mit zahlreichen Oeldrüsen. Vom Hauptnerven laufen die Secundärnerven im Bogen ab, sie bilden undeutlich Schlingen. Der Bau der Pfefferminzblätter bietet wenig Charakteristisches. Die nicht immer vorkommenden Haare bestehen

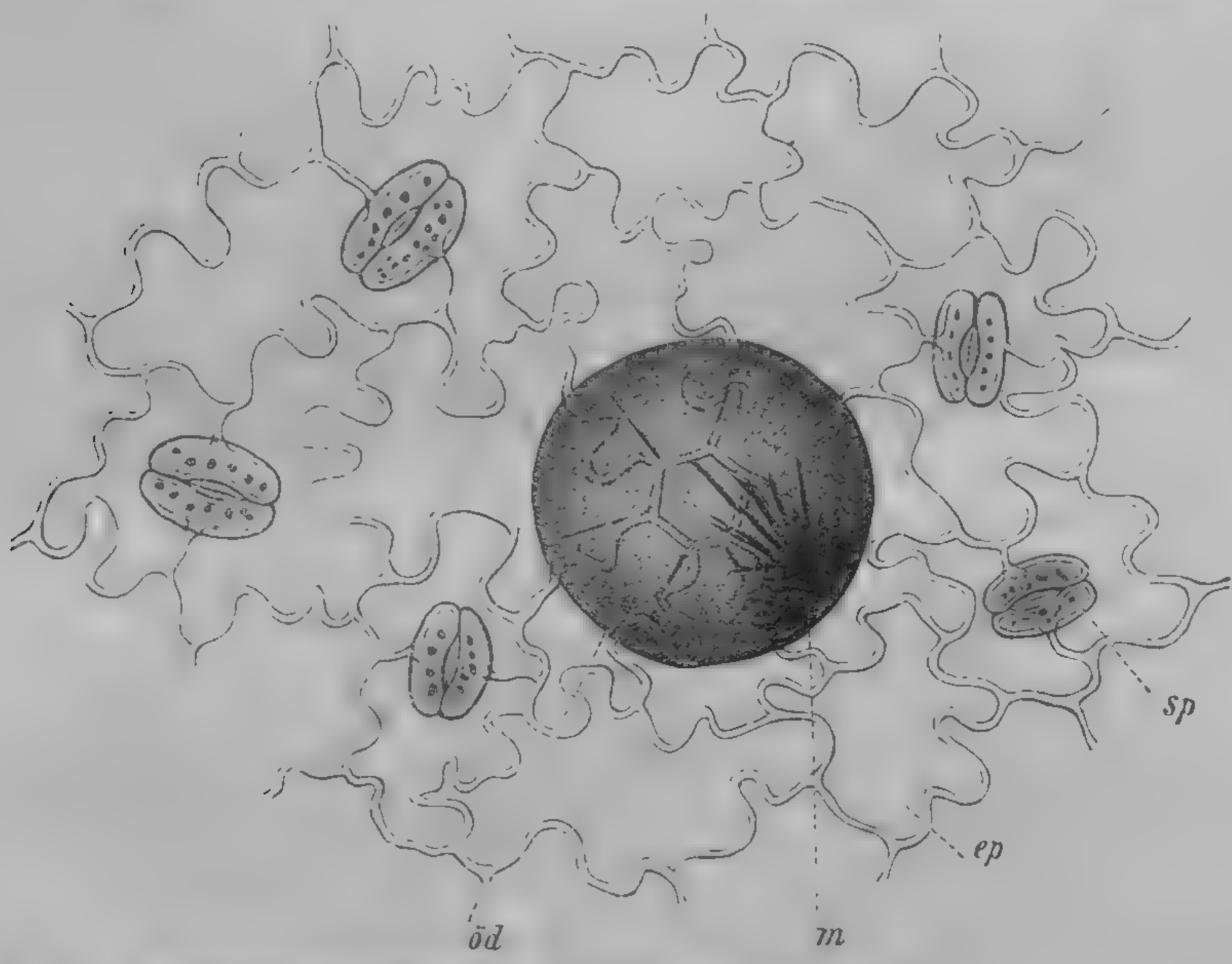


Fig. 191. Epidermis eines Pfefferminzblattes. ep Zellen der Epidermis. sp Spaltöffnungen. m Oeldrüse mit Krystallgruppe. (Nach Tschirch.)

aus 4—8 Zellen mit etwas warziger Membran, ferner kommen kleine Drüsenhaare mit 1- oder 2zelligem Kopf vor und in grosser Menge ansehnliche Drüsenhaare mit meist 8zelligem Kopf, die Träger des ätherischen Oeles. Im Inhalt dieser letzteren Drüsen findet man häufig Krystalle, die aber nach den Untersuchungen Schwenk's nicht aus reinem Menthol bestehen, wie man bisher auf Grund der Angaben Tschirch's annahm. Diese Krystalle sind für die Pfefferminze einigermaassen charakteristisch, kommen ihr aber nach Schwenk nicht ausschliesslich zu, da er sie auch bei *Mentha aquatica* L. auffand.

Als die besten Blätter gelten die von der blühenden Pflanze gesammelten, doch ist es gebräuchlich in den Culturen, mehrere Schnitte zu machen. Man trocknet sie dann am schattigen Ort und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf. Ein zu langsames Trocknen ist von ungünstigem Einfluss auf die Beschaffenheit des Oeles. 5 Theile frische Blätter geben 1 Th. trockne.

Verwechslungen. Da die Pfefferminzblätter in Kulturen gewonnen werden, so sind Verwechslungen nicht besonders wahrscheinlich. Doch unterscheiden sich die Blätter verwandter Menthen folgendermaassen:

Mentha viridis L. (*M. silvestris* L. *b. lanceolata* Rchb. fil.) Blätter ungestielt, ganz glatt. *Mentha silvestris* L. Blätter fast ungestielt, unterseits weissfilzig. *Mentha aquatica* L. (*M. hirsuta* L.) Blätter eirund oder elliptisch, rauh behaart. *Mentha gentilis* L. Blätter ungestielt, mehr eiförmig, fein behaart.

Der pharmaceutisch wichtige **Bestandtheil** ist das ätherische Oel, von dem frische Blätter 0,3 Proc., trockene 1,0—1,25 Proc. (Schimmel & Co.), englische 2,5 Proc. (Hager) enthalten.

Anwendung. Als Stimulans, Carminativum und Stomachicum im Theeaufguss, oder als Pulver. Ausser zur Darstellung des ätherischen Oels dienen sie zur Bereitung des Sir. Menthae.

Folia Nicotianae.

Tabakblätter; Herba Tabaci; Herba Nicotianae virginianae; Tabac; Tobacco-leaves.

Die mittelgrossen Blätter der *Nicotiana Tabacum*, an der Luft ohne weitere Behandlung getrocknet. Sie sind braun, spitz lanzettlich oder elliptisch, ganzrandig in den Blattstiel herablaufend. Von widerlichem, scharfem Geschmacke und eigenartigem Geruche.

Geschichtliches. Die Spanier trafen 1492 zuerst auf den Tabak auf Cuba und lernten ihn zunächst als Genussmittel kennen; das Wort Tabaco fanden die Spanier zwischen 1514 und 1525 als Bezeichnung für die Pfeife im Gebrauch, aus der man die Blätter rauchte. 1518 schickte der Mönch Romano Pane Tabakssamen an Karl V., 1560 brachte dieselben Jean Nicot, Sieur de Villemain, aber nicht als erster, nach Paris, ihm zu Ehren benannte Linné die Pflanze. Sehr bald nach der Entdeckung lernte man auch die medicinischen Eigenschaften der Pflanze kennen: Monardes, 1571, handelt ausführlich darüber.

Abstammung. *Nicotiana Tabacum* L. (Familie der Solaneae, Unterfamilie der Cestrineae) von bekanntem Aussehen, (Fig. 192) im tropischen Amerika heimisch (von André in Ecuador bei Saint Nicolas am Vulkan Curazon wild gefunden) und über die ganze kultivirte und unkultivirte Erde angepflanzt, liefert die Droge des Arzneibuches. Zur Verwendung sind nur die einfach getrock-

Fig. 192.
Nicotiana Tabacum L.
1/13 nat. Gr.

neten, rohen, sogen. virginischen Tabakblätter geeignet, da der fertige Rauchtabak durch allerlei Zusätze zu sehr verändert worden ist. Da der Tabak in fast ganz Deutschland gebaut wird, so erscheint es naheliegend, dass der Apotheker seinen Vorrath selber trocknet und es würde der Wortlaut des Arzneibuches dem nicht widerstreiten; es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass in Deutschland gezogener Tabak oft sehr viel mehr Nicotin enthält, also viel giftiger ist, als in Amerika gezogener.

Der **Beschreibung** des Arzneibuches wäre hinzuzufügen, dass die Blätter drüsig behaart sind und durchaus nicht immer in den Stiel herablaufend, sondern einerseits auch gestielt, andererseits auch stengelumfassend vorkommen. Die Epidermis der Oberseite zeigt schwach wellig conturirte Zellen, die der Unterseite sind stärker ge-

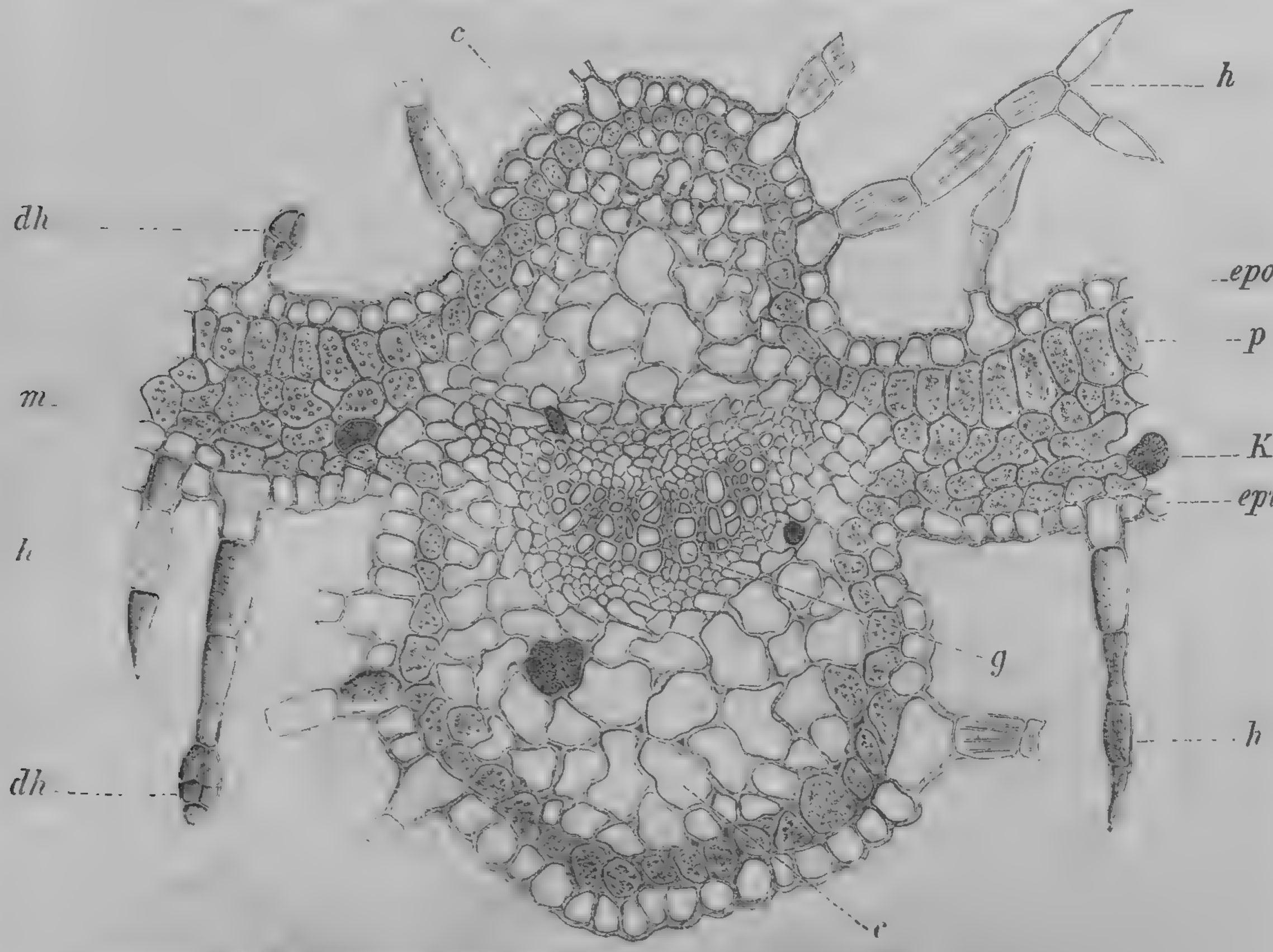


Fig. 193. Querschnitt durch einen Sekundärnerven des Tabakblattes. 100 mal vergr. epo Epidermis der Oberseite. p Pallisadenschicht. m Schwammparenchym. epi Epidermis der Unterseite. k Krystallsandzellen. dh Drüsenhaare. h einfache und ästige Gliederhaare. g Gefässbündel mit strahlig angeordneten Tracheen, umgeben von den Collenchymsträngen c. (Nach Moeller.)

buchtet: auf beiden Seiten finden sich mehrzellige, spitzendigende Haare und ähnliche mit einem Drüsenköpfchen abschliessende. Die Pallisadenschicht ist einfach oder doppelt, der Schwammparenchym aus sternförmig verästelten Zellen zusammengesetzt. Zahlreiche Zellen enthalten Krystallsand von Kalkoxalat (vgl. Fol. Belladonnae). Die Gefässbündel zeichnen sich durch stark entwickelten Holztheil aus, Bastfasern kommen nur in den stärksten Rippen vor. (Fig. 193.)

Bestandtheile. Die Tabaksblätter enthalten 17—30 Proc. Asche, nach Kissling im Durchschnitt aus 63 Analysen 17,2 Proc., die aus 5,0 K_2O, 0,6 Na_2O, 6,2 CaO, 1,3 MgO, 0,3 Fe_2O_3, 0,8 P_2O_5, 1,0 SO_3, 1,0 SiO_2, 1,2 Cl bestand. Ferner enthalten sie Chlorophyll, Stärke, Gummi (0,2—1,0 Proc.), Eiweissstoffe (1,3 Proc.), Calciumoxalat, auch Aepfel- und Citronensäure (10—14 Proc.), Essigsäure, aromatische Stoffe und Nicotin.

Das letztere, $C_{10}H_{14}O_2$, 1828 von Posselt und Reimann isolirt, ein sehr giftiges Alkaloid, bildet in reinem Zustande ein schweres, farbloses alkalisches Oel von charakteristischem Geruch und Geschmack. Spez. Gew. 1,033 bei 4°. Löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und fetten Oelen, löslich in 40 Th. Terpentinöl. Im Tabak ist es in ausserordentlich wechselnden Mengen enthalten, es sind Mengen von 0,6—9,0 Proc. gefunden worden: so fand Kissling in Ohio 0,68 Proc., Maryland 1,26 Proc., Elsässer 1,5 Proc., Brasil 2,0 Proc., Havanna 2,5 Proc., Sumatra 4,12 Proc., Virginia 4,5 Proc., Nessler in Havanna 0,62 Proc., Portorico 1,2 Proc., Badischem Unterländer 3,36 Proc. Durch die Zubereitung der Blätter als Rauch- etc. Tabak (Fermentation) wird in den meisten Fällen der Nicotingehalt sehr vermindert.

Verwechslungen könnten vorkommen mit den Blättern einiger anderer Nicotianarten: *Nicotiana macrophylla* Lehm. (N. Tabacum var. macrophylla Dunal), die den Maryland-Tabak liefert, und breitere Blätter hat und *Nicotiana rustica* L., die kleinere eiförmige, langgestielte, stumpfe Blätter hat und den türkischen oder Latakiahtabak liefert.

Anwendung. Man wendet sie wohl nur noch in der Veterinärmedizin als Klystier u. s. w. an. Die grösste Einzelgabe beim Menschen wäre 0,25 gr, Tagesgabe 1,0 gr, eine starke Klystiergabe 2,5 gr. Obschon das Arzneibuch eine Aufbewahrung unter den Separanden nicht vorschreibt, soll der Apotheker nicht vergessen, dass die officinellen Tabaksblätter eine recht giftige Droge sind, da sie unter Umständen sehr bedeutende Mengen Nicotin, jedenfalls sehr viel mehr wie der Rauchtabak, enthalten können.

Folia Salviae.

Salbeiblätter; Feuilles de sauge; Garden sage.

Blätter der kultivirten und wildwachsenden *Salvia officinalis*. Von meist eiförmigem Umrisse, bis beinahe 1 dm lang oder sehr viel kleiner, bisweilen am Grunde geöhrt. Das sehr verzweigte, runzelige, engmaschige Adernetz ist graufilzig behaart. Von aromatischem, zugleich bitterlichem Geschmacke.

Geschichtliches. Der Name „Salvia“ wird abgeleitet von „salvus“, gesund, ein Beweis, in wie hoher Werthschätzung die Pflanze früher stand. Sie findet sich aufgeführt 812 in dem Capitulare Karls d. Gr., in dem der Kaiser anordnete, welche Pflanzen auf seinen Gütern gezogen werden sollten.

Abstammung. *Salvia officinalis* L. (Familie der Labiatae, Unterfamilie der Monardeae) ein Strauch oder Halbstrauch mit aufrechten Aesten, bis 1 m hoch, grauhaarig. Blüthen in 1—3blüthigen Halbquirlen, in den Achseln eiförmiger, bald abfallender Hochblätter, kürzere oder längere Trauben bildend. Corolle blauviolett, selten weiss, die fast helmartige Oberlippe abgerundet oder fast ausgerandet, der Mittellappen der Unterlippe gespreizt zweilappig. Heimisch im nördlichen Gebiete der Mittelmeerflora, vielfach kultivirt, aber in nördlichen Gegenden (Norwegen) nur einjährig.

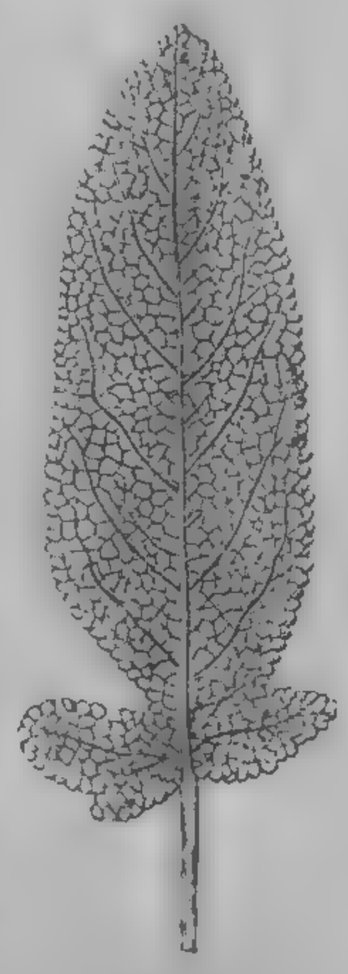


Fig. 194. Am Grunde geöhrtes Blatt von Salvia officinalis L.

Die Blätter sind ziemlich langgestielt, länglich, länglich-lanzettlich oder fast lanzettlich, spitz oder stumpf. am Grunde verschmälert, abgerundet, schwach herzförmig oder geöhrt (Fig. 194), am Rande fein gekerbt, runzelig und ziemlich derb.

Die nur auf der Unterseite befindlichen Spaltöffnungen sind hoch emporgewölbt, unter der Epidermis der Oberseite 2 Pallisadenschichten, die stärkeren Gefässbündel beiderseits von Collenchymkeilen begleitet. Der Filz der Blätter besteht aus 3 bis 4zelligen Gliederhaaren, die starkwandig, englumig, glatt, an den Septirungsstellen an-

geschwollen sind. Ferner tragen die Blätter Köpfchenhaare mit 1—4zelligem Stiel und 1—2zelligem Köpfchen und wenig eingesenkte Drüsenhaare, deren Kopf meist achtzellig ist, die Zwischenwände der Zellen dieser Köpfchen sind oft resorbirt.

Bestandtheile. Aetherisches Oel 1.4 Proc. (deutsche), 1,7 Proc. italienische (nach Schimmel & Co.), ferner in trocknen Blättern 0.6 Proc. (Hager), Gerbstoff 5 Proc., gerbstoffhaltiges Stärkemehl 1,6 Proc., gummiähnlicher Stoff 6,2 Proc., Harz 5,6 Proc., Extraktivstoff 12.0 Proc., Eiweiss 2.2 Proc., kleberartiger Stoff 1,4 Proc., pflanzensaure, phosphorsaure Salze und Spuren salpetersaurer Kali- und Kalksalze 1,7 Proc., Pflanzenfaser. 60,5 Proc., Wasser 3,2 Proc. (Hager).

Man **sammelt** die Salbeiblätter im Mai bis Juni vor der Blüthe, trocknet sie im Schatten, schneidet und befreit sie durch Absieben von dem wolligbaarigen Staube. 9 Th. frische geben 2 Th. trockne Blätter aus.

Anwendung. Meist als Hausmittel im Aufguss gegen Nachtschweiss, Diarrhoëen, zu Gurgelwässern bei Katarrh, blutendem Zahnfleisch, selten noch als Gewürz. Es ist auffallend, dass das Arzneibuch den doch recht charakteristischen Geruch völlig unerwähnt lässt.

Folia Sennae.

Sennesblätter; Senna; Feuilles de Séné; Senna-leaves.

Die Fiederblättchen der *Cassia angustifolia* und *Cassia acutifolia*. Die erste Sorte, die indischen Sennesblätter aus Tinnevelly, besteht ohne alle Beimengung aus den unbeschädigten, lanzettlichen, bis 6 cm langen, flachen und bis gegen 2 cm breiten Fiederblättchen. Die Blättchen der zweiten Sorte, der alexandrinischen, sind durchschnittlich kleiner, spitz eiförmig, selten 3 cm lang, meist schmaler als 13 mm, weniger flach und gewöhnlich begleitet von anderen Theilen der *Cassia acutifolia*, sowie von den steiflederartigen, verbogenen und höckerigen Blättchen des *Cynanchum Arghel*, welche auch an dem kurzen, steifen Haarbesatze kenntlich sind.

Sennesblätter dürfen nicht bräunlich oder gelblich aussehen.

Geschichtliches. Die Sennesblätter sind von den Alten nicht verwendet worden, wir begegnen ihnen zuerst im 8. Jahrhundert und zwar als in Arabien heimisch. Die afrikanischen Blätter sind erst später, im 9.—10. Jahrhundert bekannt geworden und bald unterschied man die spitzen Blätter der Cassia acutifolia von den stumpfen der Cassia obovata. Uebrigens bevorzugte man anfangs im Allgemeinen die Hülsen (Folliculi) der Pflanzen, die man auch ganz neuerdings wieder versucht hat, in den Arzneischatz einzuführen. Im 16. Jahrhundert wurde Cassia obovata in Italien eingeführt und längere Zeit dort, sowie in Südfrankreich und Spanien kultivirt, doch war diese europäische Sorte nie besonders geschätzt und stellenweise geradezu verboten.

Die Kulturen in Tinnevelli (8° 44′ nördl. Breite, unweit der Südspitze Ostindiens) scheinen aus dem Anfange dieses Jahrhunderts zu stammen. Die Ansichten, welche Sorte als die beste zur Verwendung zuzulassen oder zu empfehlen ist, haben noch in neuer Zeit sehr geschwankt. Die ed. IV d. Ph. B. (1827) lässt die Blätter der C. acutifolia Del. (C. lanceolata Nect.) und C. obovata Collad. (C. obtusata Hayne) zu. Tinnevelliblätter werden nicht erwähnt. Die ed. VI d. Ph. B. (1848) hat C. lanceolata Nect. und ostindische S., die von C. acutifolia Del. stammen und aus Alexandria, Tripolis und Ostindien kommen. Beide Namen bezeichnen dieselbe Pflanze. Die ed. VII. d. Ph. B. (1863) hat nur C. lenitiva Bisch. (C. acutifolia Del.) und verwirft alle andern Arten und Sorten, auch die soeben genannten indischen von C. acutifolia Del. Die ed. I. d. Ph. G. hat nur C. lenitiva Bisch. und verwirft ebenfalls alle andern Sorten, einschliesslich der Tinnevelliblätter, welcher Name hier zuerst in der Ph. vor-

kommt. Die ed. II. d. Ph. G. hat C. angustifolia Vahl, die Tinnevelliblätter, und zwar diese an erster Stelle und C. acutifolia Del., die alexandrinischen Blätter. Wahrscheinlich hatten die Wirren in Afrika, welche die Sennesblätter spärlich im Handel erscheinen liessen, den Widerwillen vor der kultivirten indischen Droge überwunden. Dieselben Sorten hat die ed. III., das gegenwärtige Arzneibuch.

Abstammung. Die Sennesblätter stammen von verschiedenen Arten der Gattung *Cassia* (Familie der Caesalpiniaceae), die in der Untergattung Senna Roxb. derselben die Section Chamaesenna Benth. (Zwergsenna) bilden. Es sind unscheinbare, mehr krautartige Pflanzen, deren ausdauernde Wurzeln zahlreiche Stengel bis zu 1 m Höhe entsenden mit hübschen, gelben

Fig. 195. Cassia acutifolia Del. 1/2 nat. Gr. (Nach Batka.)

Blüthen, von deren 10 Staubgefässen 7 fertil und die 3 hinteren staminodial verkümmert sind und mit stark zusammengedrückten, oft völlig flachen Hülsen mit quer oder schief liegenden und den Klappen parallel zusammengedrückten Samen. Die Blätter sind gefiedert, bis 8jochig, ihre Blättchen bilden die Droge.

Die Sennapflanzen gehören dem afrikanisch-arabischen Vegetationsgebiete an; die nördlichsten Punkte, an denen sie wild vorkommen, sind etwa die Sinai-Halbinsel und die Oase Tuat in der nordwestlichen Sahara, die südlichste die Colonie Senna am Zambesi. Wie man sieht, liegen die deutschen ostafrikanischen Colonien innerhalb dieses Gebietes und es ist zu hoffen, dass sie diese werthvolle Droge in Bälde liefern werden.

Handelssorten und Beschreibung. 1. Tinnevelly-, indische Bombay-, Madras-Sennesblätter von *Cassia angustifolia var.* β-Royleana Bischoff (s. Geschichtliches). Die Fiederblättchen sind bis 6 cm lang und bis 3 cm breit, lanzettlich, kurz gestielt, flach, ziemlich dünn. (Fig. 199.) Man sammelt sie vor der Fruchtreife, trocknet sie an der Sonne und verpackt sie in Ballen. Geschmack etwas schleimiger, als bei der folgenden Sorte. Kommt über England in den Handel. Besteht so gut wie ausschliesslich aus sehr sorgfältig gesammelten und getrockneten Fiederblättchen, von lebhaft dunkelgrüner Farbe.

Fig. 196. Cassia angustifolia Vahl. 1/2 nat. Gr. (Nach Batka.)

2. Aegyptische, Alexandrinische, Palt-Sennesblätter von *Cassia acutifolia* Delile, die im mittleren Nilgebiete von Assuan an durch Dongola bis Kordofan heimisch ist. Mehr südlich davon tritt eine reichlicher behaarte Spielart *C. acutifolia* β-Bischoffiana Batka (Cassia lenitiva β-acutifolia Bischoff) auf. Man sammelt die Blätter hauptsächlich im August und September, spärlicher im März in den nubischen Landschaften Sukkat, Dar Mahass, Dar Dongola, ferner in Berber und in den höher gelegenen Bischarin-Distrikten (Berg Senna = Senna dschebili). Früher war der Handel Monopol der ägyptischen Regierung, die denselben verpachtete (Palt vom ital. appalto, Pacht). Die meiste Waare kommt über Alexandrien in den Handel, die von Bischarin auch über Suakim und Massaua durch das rothe Meer. Die Blättchen, zu 2—9 Paaren an

einer Spindel sitzend, sind eirund, länglich oder lanzettlich, stumpf mit aufgesetztem kurzen Stachelspitzchen (var. α-obtusifolia Bischoff) oder mehr spitz, allmählich in ein kurzes Stachelspitzchen übergehend (var. β-acutifolia

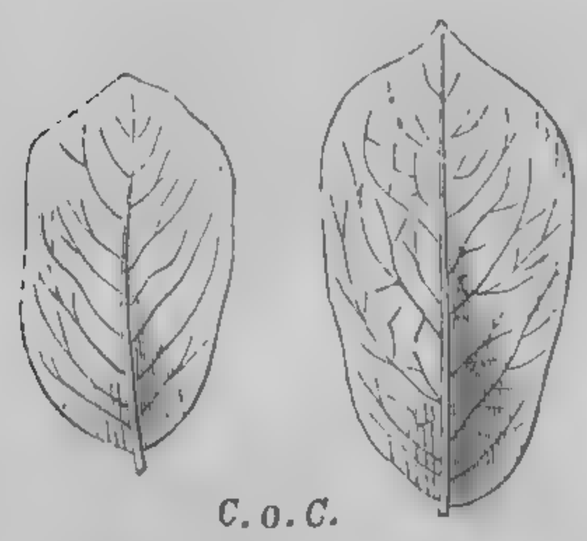


Fig. 197. Blättchen der Cassia obovata Collad.

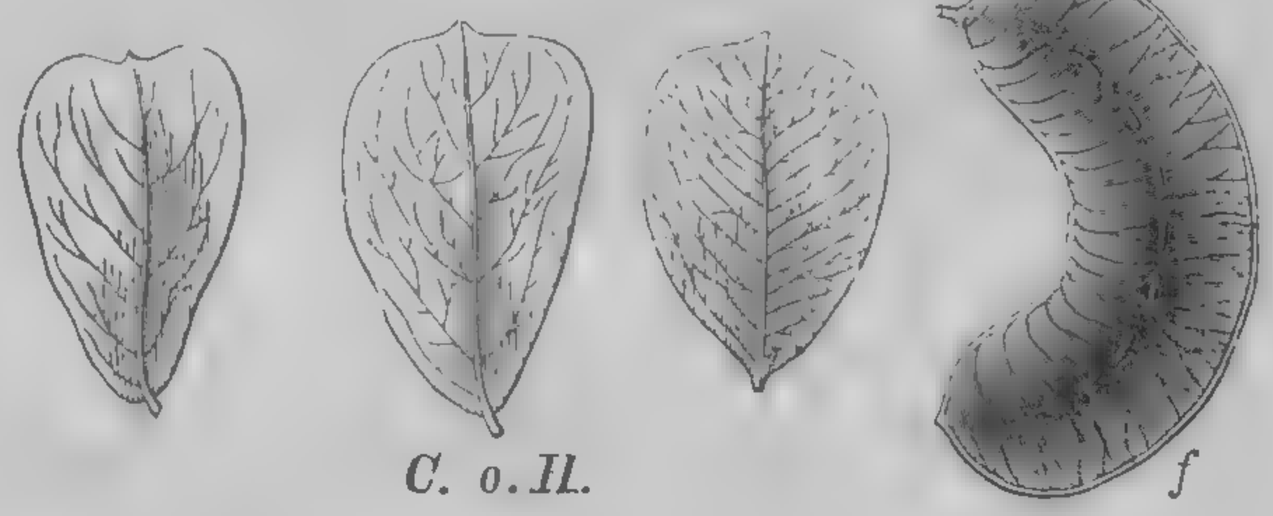


Fig. 198. Blättchen der Cassia obovata β-obtusata Bisch f Hülse.

Bischoff), 12—30 mm lang. (Fig. 201.) Die Farbe ist mattgrün, die Consistenz etwas lederig. Sie sind schwach behaart. Wohl stets sind der Alexandriner Sorte in geringer Menge die Blätter der C. obovata Collad. beigemengt. Diese Art

Fig. 199. Tinnevelly-Senna.

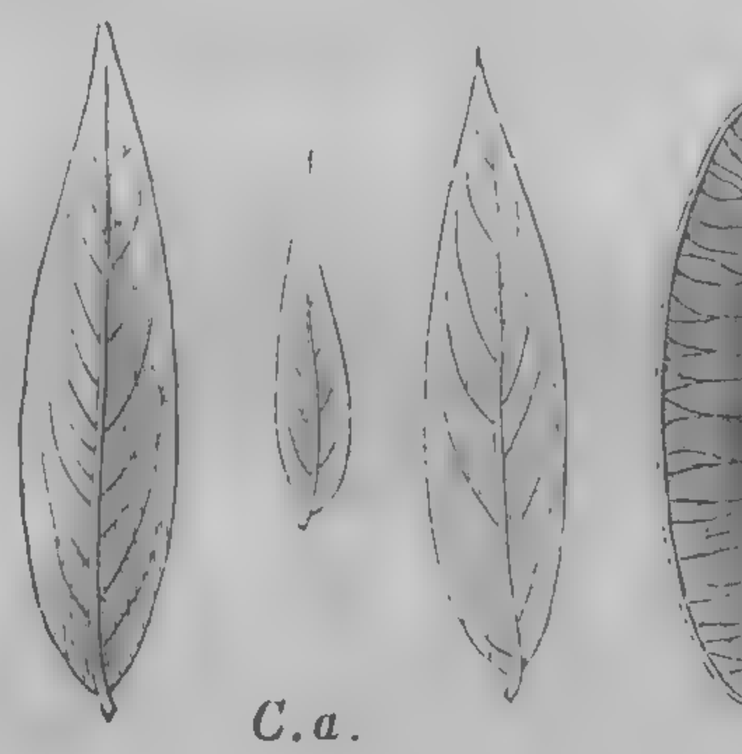


Fig. 200. Blättchen der Cassia angustifolia Vahl. f Hülse.

ist viel weiter verbreitet, sie geht von Senegambien durch das ganze tropische Afrika, Abyssinien nach Südarabien, Balutschistan bis Indien. Die Blättchen sind 20—30 mm lang, bald verkehrt-eiförmig, vorne stumpf oder abgerundet mit

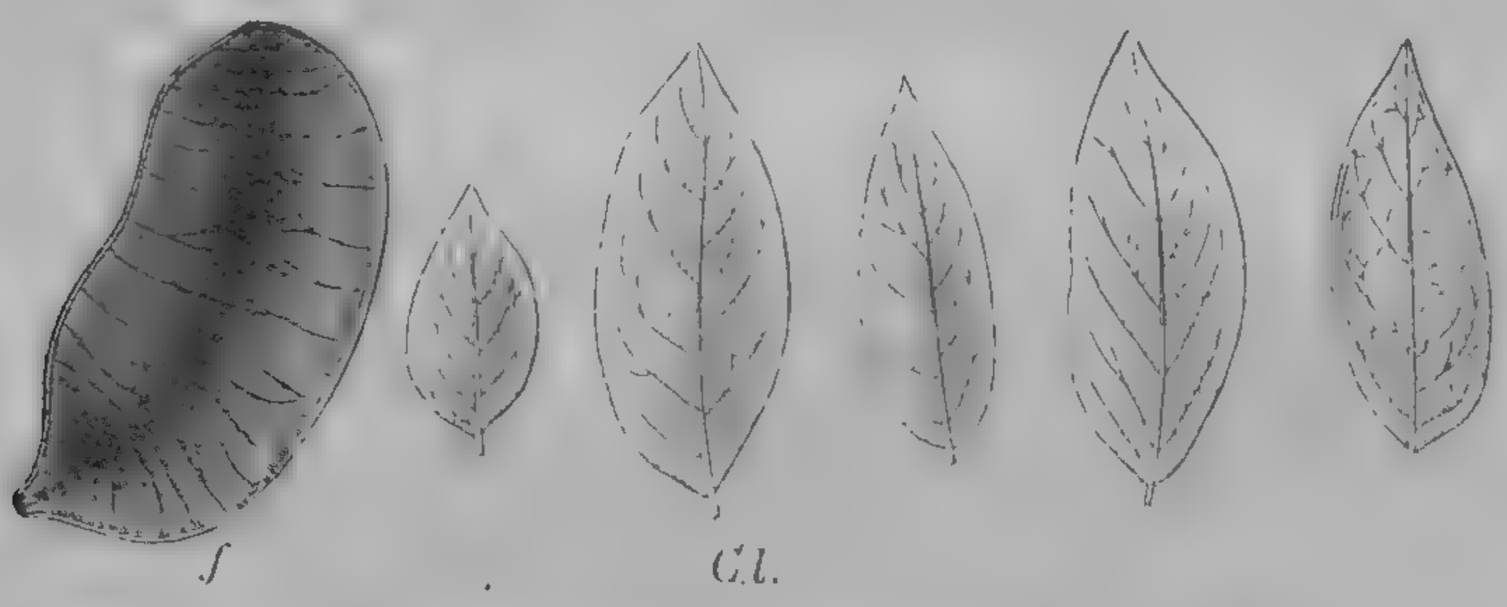


Fig. 201. Blättchen der Cassia acutifolia Del. f Hülse.

kurzem Stachelspitzchen (var. α-genuina Bischoff), bald keilförmig oder verkehrt herzförmig, vorne abgestutzt oder ausgerandet (var. β-obtusata Th. Vogel) stachelspitzig. (Fig. 197.) Die Blätter der C. obovata sind in Aegypten wenig

geschätzt, man bezeichnet sie als „Senna baladi“, wilde Senna. Ebenfalls in geringer Menge beigemischt sind die Blätter der C. angustifolia Vahl. (cf. No. 1 Fig. 200) und die ebenfalls weiter unten zu besprechenden Blätter von Solenostemma Arghel Hayne.

3. Sudanische oder tripolitanische Sennesblätter von *C. acutifolia* Delile, mit einer geringen Beimengung der Blätter von *C. obovata* Coll. Arghelblätter fehlen ganz oder sind sehr selten. Sie kommen aus Rhat und vom mittleren Niger, Timbuktu, Sokoto und Katsena durch Karavanen nach Tripolis.

4. Cap-Senna von *C. obovata* Hayne.

5. Arabische oder Mecca-Sennesblätter, hauptsächlich von *C. angustifolia* Vahl. Die Blättchen sind schmal-lanzettlich bis lineal-lanzettlich, 20—50 mm lang, spitz oder zugespitzt, stachelspitzig. Kurze, lanzettförmige, etwas dickere Blätter gehören der var. α-genuina Bischoff, lineal lanzettliche der var. γ-Ehrenbergii Bischoff an. Die Pflanze fehlt dem Innern Afrikas und bewohnt mehr die Gestade des rothen Meeres, Arabien und Indien (vgl. No. 1). In geringer Menge finden sich dieser Sorte beigemengt Blättchen der *C. pubescens* R. Brown. Die ovalen Blättchen dieser letzteren Art sind mit einer kurzen Stachelspitze versehen, vorn gerundet oder vertieft gestutzt und stark behaart. Kommt über Dschidda und Suez in den Handel oder über Bombay als ostindisches Senna. (Vergl. No. 1.)

6. Aleppo-Senna wurde in Triest aus den Blättchen der *C. angustifolia* Vahl und *obovata* Callad. gemischt.

7. Italiänische Senna waren früher (s. Geschichtliches) die Blättchen der in Italien kultivirten *C. obovata* Collad.

8. Amerikanische Senna von *C. Marylandica* Nectoux. Blättchen eirund, schwach stachelspitzig, auf der Oberseite dunkelgrün und glatt, auf der Unterseite blassgrün mit einzelnen Haaren. (Fig. 202.) Nur in Amerika benutzt, wenig wirksam.

9. Feine Senna von Panama. Nach Holmes von C. brevipes. Soll nicht purgirend wirken.

Den Blättchen der alexandrinischen Sorte sind andere Theile der Pflanze beigemengt, die das Arzneibuch zulässt, es sind dies in geringerer Menge Blattspindeln, Blüthen und vor allen Dingen die Früchte der Sennespflanze, die „Bälge“ oder „Folliculi“, die wie bereits erwähnt, früher ebenfalls medicinisch verwendet und neuerdings von England aus wieder empfohlen wurden. Diese Beimengungen betragen zuweilen bis 50 Proc., doch werden sie von den Drogisten mehr oder weniger sorgfältig herausgelesen und danach verschiedene Sorten gebildet. Die Bälge der *C. acutifolia* Del. sind ungefähr 4 cm lang, 2 cm breit, papierartig, flach zusammengedrückt, nur an den Samen wenig aufgetrieben, im Umriss länglich oder oval oder rautenförmig, zuweilen wenig gekrümmt. Die Samen sind durch leicht zerreissende Häute getrennt und hängen in zwei wechselnden Reihen umgekehrt an haarförmigen Nabelsträngen. Die Früchte der *C. angustifolia* Vahl sind ähnlich, aber etwas grösser, die der *C. obovata* Collad., sichelförmig gekrümmt, dunkler gefärbt wie die vorhergehenden, über den Samen mit sehr charakteristischen kammartigen Auswüchsen.

Auf dem Querschnitt durch ein Sennesblatt erkennt man eine obere und eine untere Epidermis mit deutlicher Cuticula und beiderseitigem feinen Wachsüberzug. Die Zellen der Epidermis sind geradlinig polygonal, zwischen ihnen befinden sich auf beiden Seiten des Blattes tiefliegende Spaltöffnungen mit einer durch die starken Aussenwände der Epidermiszellen vertieften äusseren Athemhöhle; ferner trägt die Epidermis auf beiden Seiten einzellige Haare mit etwas nach vorn gekrümmter Spitze und starker Wandung. (Fig. 203.) Die Wandstärke ist gleich dem Lumen, die Membran warzig und der untere Theil des Haares zwischen die ihm radiär zulaufenden Zellen versenkt. Nach dem Abfall der Haare hinterbleibt eine deutliche Narbe. Die Länge beträgt bei der *C. acutifolia* 160—220 μ,

die Breite an der Basis 16—20 μ, bei der Tinnevelli-Sorte, wo die Haare weniger gebogen sind, die Länge 120—150 μ, die Breite 12—15 μ. Unter der Epidermis findet sich auf beiden Seiten des Blattes eine Pallisadenschicht, die ein Mesophyll einschliesst, dessen Zellen zahlreiche Drusen von Kalkoxalat enthalten. Die Gefässbündel sind von Kammerfasern umgeben, die Einzelkrystalle von Kalkoxalat enthalten. Auf die Haare und ihre Narben ist bei der mikroskopischen Nachweisung der Sennesblätter in erster Linie zu achten. Da es das Arzneibuch zulässt, dass den alexandrinischen Blättern Hülsen beigemengt sind, so sei darauf aufmerksam gemacht dass ihr charakteristisches Element aus in der Mitte der

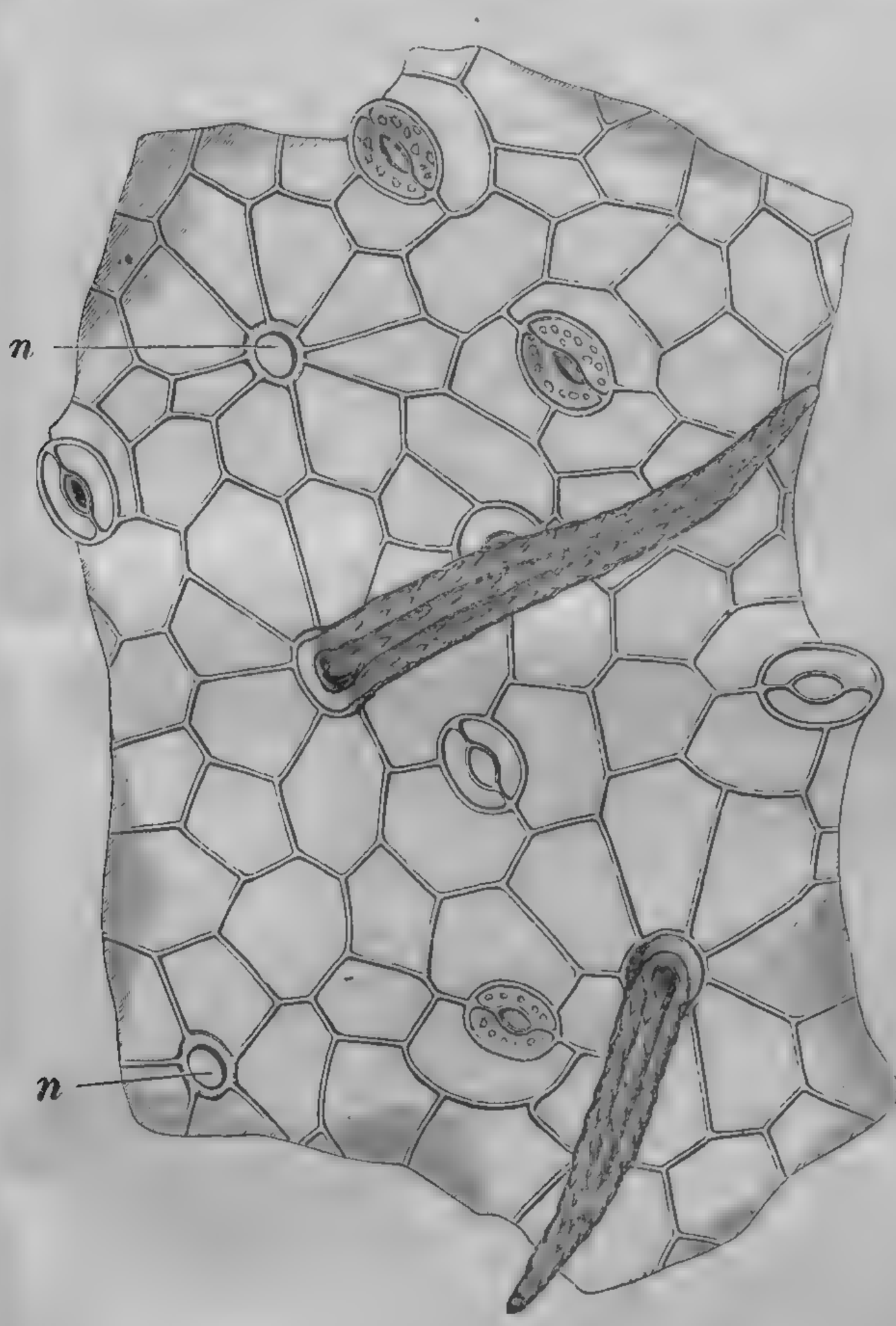


Fig. 202. Epidermis des Sennesblattes.
n Narben abgefallener Haare.
(Nach Moeller.)

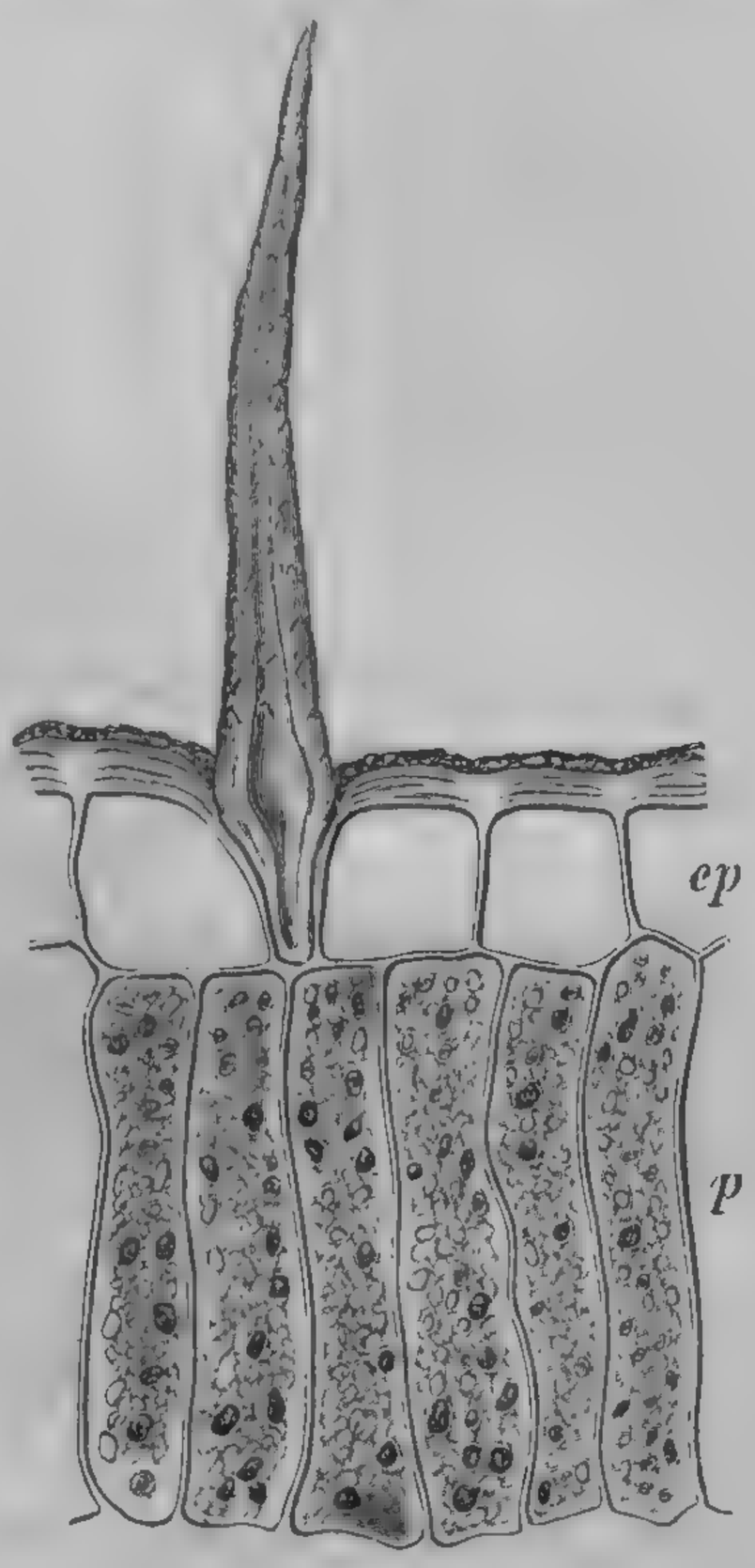


Fig. 203. Querschnitt durch ein Sennesblatt.
ep Epidermis. p Pallisadenzellen.
(Nach Moeller.)

Fruchtwand belegenen mehrfachen Schichten sich kreuzender, langgestreckter Fasern besteht. (Specielles über Untersuchung des Pulvers: W. Lenz, Arch. d. Pharm. 1882.)

Bestandtheile. Lassaigne und Feneulle fanden in den Alexandriner Sennesblättern: grünes Pflanzenharz, fettes Oel, flüchtiges Oel, Eiweiss, Cathartin, gelben Farbstoff, Schleim, Aepfelsäure, äpfelsaure und weinsaure Kalkerde und essigsaures Kali. Die Asche beträgt 9—12 Proc. und besteht grösstentheils aus Carbonaten des Calciums, Kaliums und Magnesiums. Der wirksame Bestandtheil, das Cathartin oder die Cathartinsäure, ist wiederholt untersucht worden. Nach Kably kommt ihr die Formel $C_{180}H_{96}O_{82}N_2S$ zu, wogegen sie nach den neueren Untersuchungen von Stockman (1886) Stickstoff und Schwefel nicht enthält, sondern ein gefärbtes Glykosid zu sein scheint, dass beim Kochen mit Säuren in Folge der Bildung mehrfacher Zwischen-

produkte nicht die einfache Spaltung der Glykoside erleidet. Durch Abspaltung aus der Cathartinsäure erhielt Stockman neben verschiedenen Körpern, die nicht als einfache angesehen werden können, Cathartogeninsäure. Eine Elementaranalyse konnte Stockman wegen zu leichter Zersetzlichkeit der Substanz nicht machen. Ein anderer krystallinischer Körper, den Stockman erhielt, steht dem Chrysarobin nahe, kann aber durch Oxydation nicht in Chrysophansäure verwandelt werden. — Die Cathartinsäure findet sich in den Sennesblättern theils frei, theils an Kalk oder Magnesia gebunden. Ausser ihr sind vielleicht an der Wirksamkeit betheiligt das 1864 von Stütz dargestellte Sennapikrin und Sennacrol. Ferner enthalten die Blätter einen süssen, krystallisirbaren, aber nicht gährungsfähigen Zucker, Cathartomannit. (Die älteren Untersuchungen zusammengestellt in Flückiger, Pharmakognosie) Dieterich (1888) fand in Plv. Fol. Senn. Alex. 9,60 Proc. Wasser, 10,30 Proc. Asche und Spuren von Kaliumcarbonat.

Verwechslungen oder Verfälschungen. Hier sind zuerst zu nennen bei den Alexandriner Blättern neben anderen Theilen der Sennapflanze die Blätter von Cynanchum Arghel. Sie sind vom Arzneibuch ausdrücklich zugelassen, während z. B. die Ph. Austr., Belg. und U. S. ihre Entfernung verlangen und andere Pharmakopoeen sie nur in geringster Menge zulassen. Es ist durch

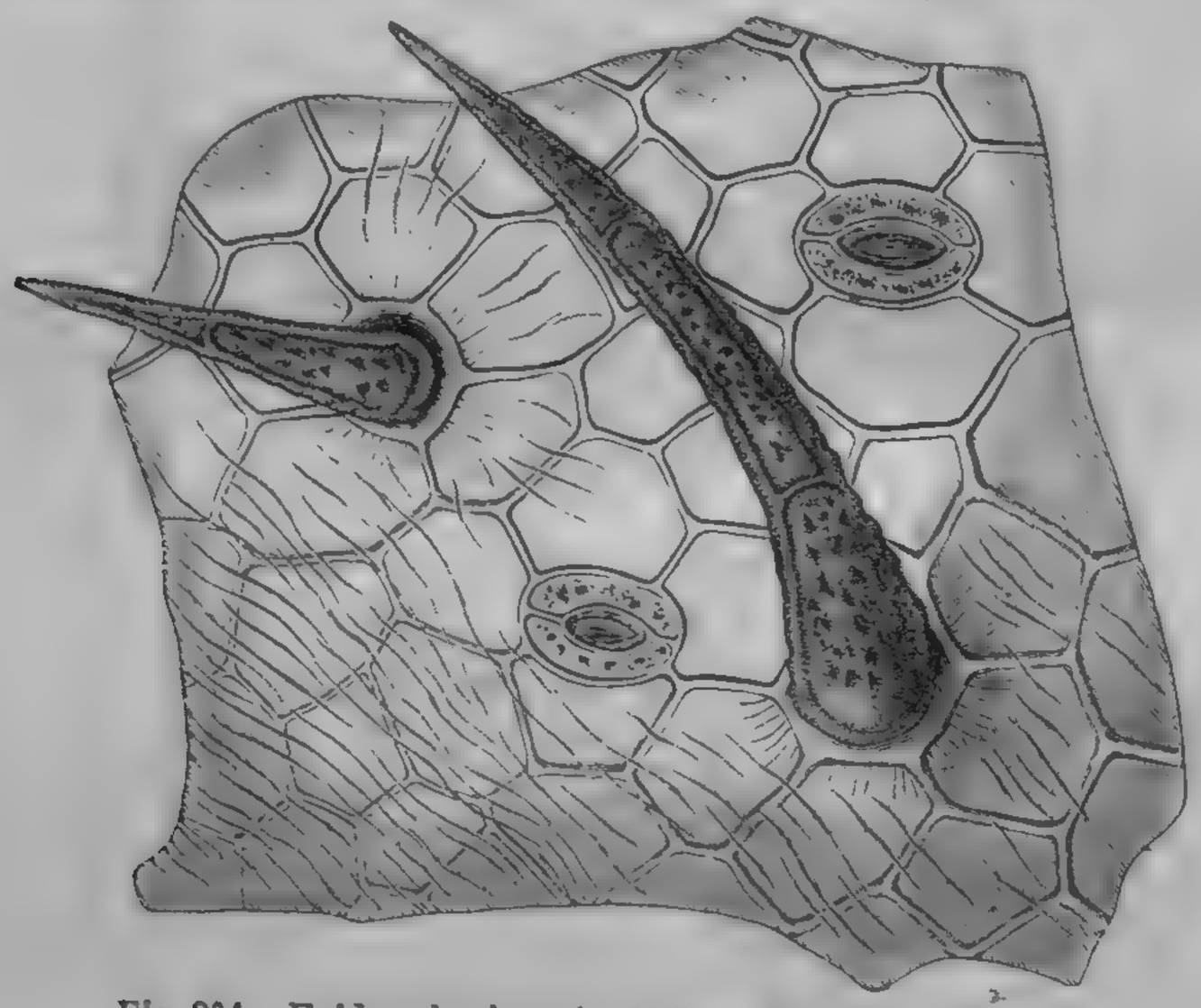


Fig. 204. Epidermis eines Arghelblattes. (Nach Moeller.)

neuere Untersuchungen ziemlich sicher festgestellt, dass ihnen irgend eine medicinische Wirksamkeit nicht zukommt und es wäre deshalb gegen ihre Anwesenheit nicht viel einzuwenden, wenn man sich nicht sagen müsste, dass die Heilkraft der Sennesblätter durch die Anwesenheit unwirksamer Körper beeinträchtigt wird. Bei guter elekter Waare ist ihre Menge nie bedeutend und eine absichtliche Untermengung, wie sie früher vorgekommen sein soll, nicht anzunehmen. Die Asclepiadee Cynanchum Arghel Delile (Solenostemma Arghel Hayne) ist ein 1 m hoher Strauch und begleitet im oberen Nilgebiete und in Arabien, nicht aber, oder doch nur spärlich, im Sudan die Sennapflanzen. Seine weissen Blüthen und die spitzbirnförmigen, bis 4 cm langen Kapselfrüchte finden sich ebenfalls zuweilen unter den Sennesblättern. Die vom Arzneibuch ihrem Aeussern nach beschriebenen Blätter fallen in der Droge durch ihre graugrüne Farbe sofort auf. Da sie sich in den von den Drogisten zu Pulver verarbeiteten zerbrochenen Sennesblättern in verhältnissmässig grosser Menge finden können, ist es nothwendig, mit einigen Worten auf ihre anatomischen Verhältnisse hinzuweisen. Sie tragen auf der Epidermis (Fig. 204) Haare, die denen der Senna ähnlich, aber mehrzellig und dünnwandiger sind, ferner nur unter der oberen Epidermis ein Pallisadengewebe und nach Vogl im Mesophyll verzweigte Milchsaftgefässe.

Lässt das Arzneibuch die Arghelblätter ausdrücklich zu, so wird von demselben der gleichfalls stets in der alexandriner Waare vorkommenden Blättchen der *Cassia obovata* Collad. nicht gedacht. Gegen eine geringe Beimengung dürfte kaum etwas einzuwenden sein, doch soll man im Auge behalten, dass nicht wenige Angaben vorliegen, nach denen sie an Wirkung den Blättern der *C. acutifolia* weit nachstehen.

Sonst werden noch folgende Beimengungen resp. absichtliche Verfälschungen aufgeführt:

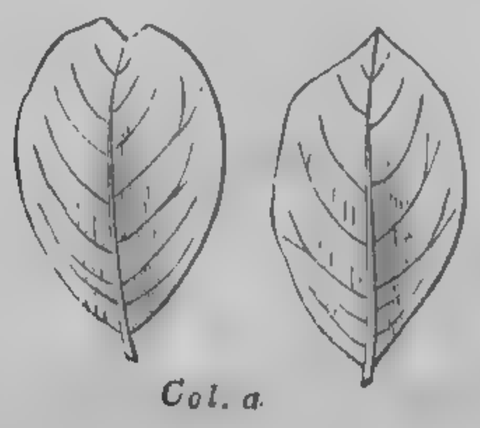


Fig. 205.
Blättchen der
Colutea arborescens.

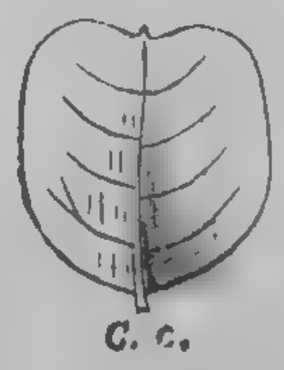


Fig. 206.
Blättchen von
Colutea cruenta.

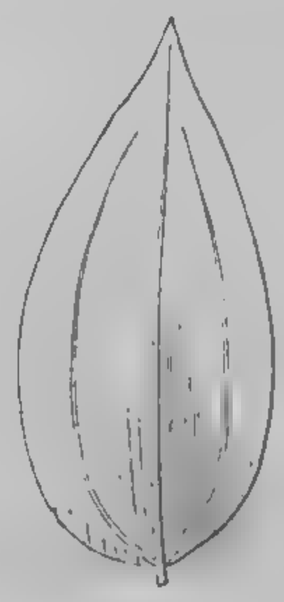


Fig. 207.
Blatt von
Coriaria myrtifolia.

1. Die Blätter von *Tephrosia Apolinea* Delile (Leguminosae), die filzig und vielnervig sind.

2. Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* L. Sie sind länglich lanzettförmig, glatt und dreinervig, 2,5—5,5 cm lang, 0,9—2,6 cm breit. (Fig. 207.)

3. Die Blättchen von *Colutea arborescens* L. Sie sind verkehrt herzförmig, dünn, oben glatt, unten mit kurzen anliegenden Härchen. (Fig. 205.)

4. Die Blättchen von *Colutea cruenta* Aiton. Sie sind sehr zart, fast kreisrund, an der Spitze abgestumpft. (Fig. 206.)

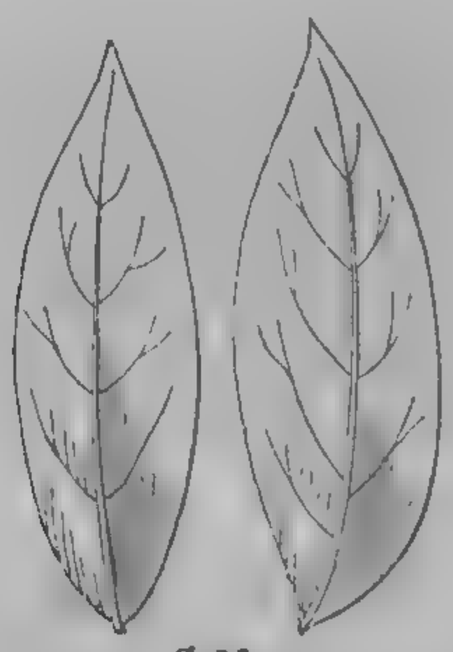


Fig. 208. Blättchen der Cassia Marylandica.

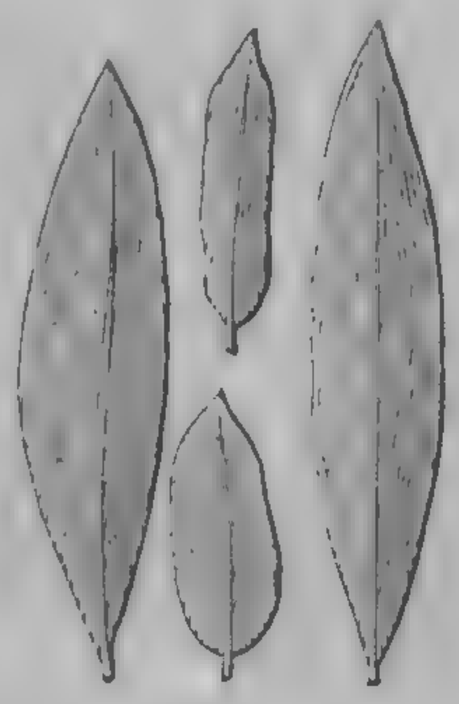


Fig. 209. Arghelblätter.

Alle diese Beimengungen etc. beziehen sich nur auf die alexandriner Waare, da die Tinnevelli-Blätter ausnahmslos so rein in den Handel kommen, dass schon eine Blattspindel unter ihnen eine Seltenheit ist.

Handelssorten. Wie bereits erwähnt, werden die alexandriner Blätter mit bis 50 Proc. Unreinigkeiten gesammelt. Von diesen werden sie durch die Drogisten grösstentheils befreit, die danach verschiedene Sorten: electissima, electa, in fragmentis, naturalis u. s. w. unterscheiden. Die abgesiebten Bruchstücke gehen im Handel als Folia Sennae parva.

Von den Tinnevelli-Blättern unterscheidet man 2 Sorten: majora und minora. — Beim Gebrauch der Sennesblätter wird häufig über Leibschmerzen geklagt und schreibt man diese unangenehme Nebenwirkung einem harzartigen, in Alkohol löslichen Stoff zu, der in den kalten wässerigen Auszug nicht übergehen soll.

Zur Herstellung der Folia Sennae deresinata oder Spiritu extracta (Folia Sennae siue resina Ph. Austriacae) liess Ph. Germ. ed. I. 1 Th. Fol. Sennae mit $4^1/_2$ Th. Spiritus 2 Tage maceriren, dann abpressen und trocknen.

Anwendung. Die Sennesblätter gehören zu den milden drastischen Abführmitteln. Man giebt sie zu 2—5—10 gr meist im Aufguss. Geschmackscorrigentien sind Ingwer, Anis, Citronensäure.

Folia Stramonii.

Stechapfelblätter; Herba Daturae; Feuilles de stramoine; Stramonium leaves; Thorn apple leaves.

Von *Datura Stramonium*, zur Blüthezeit gesammelt. Die dünne Blattspreite spitz eiförmig, ungleich buchtig gezähnt; den grossen Lappen sind nochmals 1 oder 2 Zahnpaare aufgesetzt. Die höchstens gegen 2 dm langen und 1 dm Durchschnittsbreite erreichenden Blätter gehen keilförmig oder fast herzförmig in den bis 1 dm langen, 1 bis 2 mm dicken Blattstiel über. Geschmack unangenehm bitterlich, salzig.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Geschichtliches. Ob der Stechapfel den Alten bekannt gewesen sei, ist nicht zu erweisen. Man nimmt an, er sei von seiner Heimath am Schwarzen und Caspischen Meer durch die Zigeuner verbreitet worden, die vielleicht seine stark giftigen Eigenschaften nutzten. In den Arzneischatz sind seine Blätter durch Störck (1762) eingeführt, vorher war er eine beliebte Gartenpflanze. Die älteren Botaniker verwechseln die Pflanze vielfach mit der in Südasien und Afrika heimischen Datura Metel L.

Abstammung. *Datura Stramonium* L. (Familie der Solaneae, Gruppe der Curvembryae-Datureae), ein einjähriges, kräftiges Kraut mit oft über fingerdickem, kahlem, 1 m hohem Hauptstamm, der dicht unter der Gipfelblüthe stark spreizende, meist ungleich starke Gabeläste entwickelt. Die saftigen, hellgrünen, auf der Innenseite schwach weichhaarigen Aeste tragen die unten zu beschreibenden Blätter und die schönen, wohlriechenden Blüthen. Der Kelch der letzteren ist scharf 5kantig, schwach aufgeblasen, gelblichgrün. Die etwa doppelt so lange, schneeweisse, wohlriechende Krone geht in lang zugespitzte Zipfel aus, die auffällig längsgefaltet und in der Knospe rechts gedreht sind. (Fig. 210.) Die langen Staubfäden tragen aufrechte, sich intrors öffnende Staubbeutel. Der im unteren Theil deutlich 4fächerige Fruchtknoten wächst zu einer kurzgestielt aufrechten, stachligen, eiförmigen Kapsel von der Grösse der Rosskastanienfrüchte heran. Der untere Theil des Kelches umgiebt den Grund der Frucht wie eine abwärts gerichtete Manschette. Die vierklappig sich öffnende Frucht zeigt zu beiden Seiten der bis in den Scheitel sich fortsetzenden Scheidewand die vier, paarweise auf gemeinsamer, scheidewandartiger Basis stehenden Placenten, die von den grossen nierenförmigen Samen bedeckt sind. (Vgl. weiter Müller, Medicinalflora, S. 488 u. 497.)

Beschreibung. Der Beschreibung der äusseren Erscheinung der Blätter, die das Arzneibuch giebt, wäre noch hinzuzufügen, dass der Blattstiel meist dicker ist, wie 1—2 mm, ferner dass die Nerven unter einem Winkel von 35 bis 40° von der Hauptrippe abgehen; sie theilen sich dann im äusseren Drittel der Blatthälfte gabelig, der eine Ast verläuft in den Blattzahn, der andere an-

ostomosirt mit einem Tertiärnerven des nächsten Sekundärnerven. Die Blätter welken sehr schnell. Der sehr widerliche Geruch der frischen Blätter verschwindet beim Trocknen. 9 Th. frische geben 1 Th. trockne.

Fig. 210. Datura Stramonium L. (Nach Baillon.)

Die Zellen der oberen Epidermis zeigen etwas buchtig-polygonale Umrisse und Spaltöffnungen, die der unteren Epidermis buchtige Zellen und zahlreichere Spaltöffnungen. Beide Epidermen tragen, besonders auf den Nerven, dreizellige, derbwandige, warzige Gliederhaare, die, an der Spitze umgebogen, 200—270 μ lang und 40—50 μ an

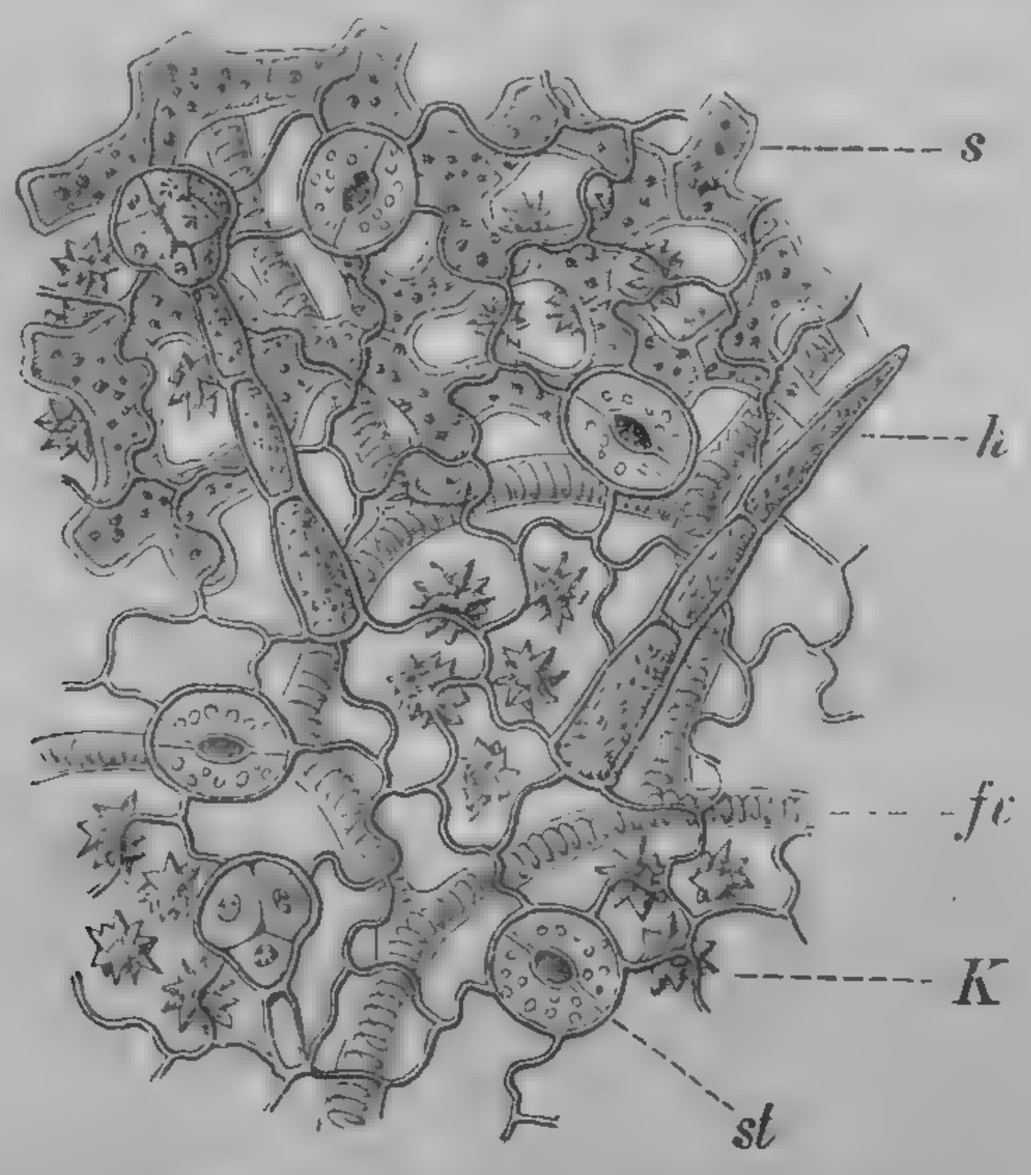


Fig. 211. Epidermis der Unterseite des Blattes von Datura Stramonium L. st. Spaltöffnungen. s. Schwammparenchym. K. Krystallzellen mit Drusen. fv. Gefässe. (Nach Vogl.)

der Basis breit sind. Daneben kurzgestielte, mehrzellige Drüsenköpfchen. Der übrige Bau bietet nichts Bemerkenswerthes, doch enthalten zahlreiche Zellen des Mesophylls Drusen von oxalsaurem Kalk, in der Nähe der Gefässbündel finden sich auch Zellen mit Krystallsand. Die Oxalatdrusen sind in diesem Fall besonders charakteristisch, da sie die Stechapfelblätter von Tollkirschen- und Bilsenkrautblättern unterscheiden. (Fig. 211.)

Bestandtheile. Sie enthalten das Alkaloïd Daturin. Schornbrodt erhielt aus frischem Kraute 0,26 Proc., Günther aus trocknen Blättern 0,307 Proc., Kruse (1874) 0,612 Proc., Hager in trocknem Kraut 0,07, 0,09—0,102 Proc., Worilewsky 0,05 Proc., Flückiger nahezu $^1/_3$ Proc. Nach Ladenburg ist Daturin identisch mit Hyoscyamin. (Vgl. Atropinum sulfur.)

Flückiger erhielt 17,4 Proc. salpeterreiche Asche.

Verfälschungen und Verwechselungen. Sie werden verwechselt mit den Blättern von *Chenopodium hybridum* L., die ganz kahl und im Umriss fast gleichschenkelig dreieckig sind. Ihre Zähne sind gegen die Blattspitze vorgezogen, der Stiel ist oberseits rinnig und die im Mesophyll befindlichen Oxalatdrusen sind viel grösser als beim Stechapfel. Ferner werden die Blätter von *Solanum nigrum* L. genannt, die kleiner, ganzrandig oder buchtig stumpfgezähnt sind.

Engel fand in einer Sendung Folia Stramonii fast 50 Proc. Blätter einer Lactuca.

Aufbewahrung. Unter Abschluss von Licht und Luft in der Reihe der stark wirkenden Arzneimittel, am besten nicht über ein Jahr lang.

Anwendung. Die Blätter wirken narkotisch und der Belladonna ähnlich; fast ausschliesslich werden sie als Heilmittel gegen Asthma benutzt, indem man sie mit gleichviel Taback mengt und Cigaretten oder Cigarren daraus fabricirt, auf eine Cigarre rechnet man 5,0 der Mischung. Trousseau's *Cigarettes antispasmodiques* bestehen aus 30,0 Fol. Stramonii und 2,0 Extr. Opii, welches nebst 1,5 Salpeter in 25 gr Wasser gelöst mit den zerschnittenen Blättern gemischt wird. Nach dem Austrocknen werden Cigaretten damit gefüllt.

Folia Trifolii fibrini.

Bitterklee; Biberklee; Fieberklee; Folia Menyanthis; Trèfle d'eau; Bog-bean; Buckbean.

Die dreitheiligen Blätter der *Menyanthes trifoliata*, getragen von einem bis 1 dm langen und 5 mm dicken Stiele. Die derben, rundlich eiförmigen, gegen 8 cm langen und halb so breiten Blattabschnitte sind ganzrandig oder grob gekerbt, mit breiter Spitze endigend. Von stark bitterem Geschmack.

Geschichtliches. Den Namen Trifolium fibrinum = „Biberklee“ hat Tabernaemontanus (Ende des 16. Jahrh.) der Pflanze gegeben, in medicinischer Verwendung befindet sie sich höchstens seit 200 Jahren.

Abstammung. *Menyanthes trifoliata* L. (Familie der Gentianeae) mit horizontal unter dem Wasser wachsendem, vorgeneigtem Stamm, den von Strecke zu Strecke die Scheidenreste der älteren, abgestorbenen Blätter umhüllen und aus dem einzelne unverzweigte Wurzeln hervorbrechen. An den Triebspitzen erheben sich dabei bis 5 Laubblätter auf bis handlangen, fast federkieldicken, mit langen, am Rande fast häutigen Scheiden einander deckenden Stielen und dreizähligen Spreiten (daher Bitterklee). Die Blättchen sind dicklich, eirund, kurzstielig, bis 8 cm lang, ganzrandig oder ausgeschweift, kahl. Der Mittelnerv ist breit, an der trocknen Droge eingesunken, längsfaltig. Die aufstrebende Sprossspitze endigt als blattloser, über handhoher, mit einer gedrängten, einfachen Blüthentraube endender Schaft. Die weisse oder röthlich angehauchte, fast glockige und fleischige Blumenkrone hat 5 lanzettliche Zipfel, die innen auffallend bärtig zottig sind. Die Blüthen zeigen ausgezeichnete Heterostylie. Frucht eine kuglige Kapsel mit wenigen braunen Samen. Heimisch in Sumpfgräben und Moorwiesen von Europa, Centralasien und Nordamerika. Blüht im Mai oder Juni.

Die Blätter sind geruchlos, stark und rein bitter schmeckend. 4—5 Th. frische Blätter geben 1 Th. trockene.

Das Blatt zeigt auf beiden Seiten Spaltöffnungen, auf der Oberseite eine wenig entwickelte Pallisadenschicht und rings um den Mittelnerven einen Kranz von Lufträumen.

Bestandtheil ist das den bitteren Geschmack bedingende Glykosid Menyanthin, $C_{30}H_{46}O_{14}$. Man erhält es als amorphe, gelbliche, terpentinartige Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich fest wird. Geschmack stark bitter, Reaktion neutral. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Anfangs gelbbraune, dann in Violett übergehende Färbung. Mit verdünnten Säuren erhitzt, zerfällt es in Glykose und Menyanthol:

$$C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Menyanthol.}}{3\,C_8H_8O} + 5\,H_2O$$

Das Menyanthol ist eine farblose, schwere, flüchtige, dem Bittermandelöl ähnlich riechende, aldehydartige Flüssigkeit, die sich an der Luft und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in eine krystallinische, sublimirbare Säure umwandelt.

Anwendung. Als Bestandtheil bitterer Thees und Tinkturen und eines Extrakts.

Folia Uvae Ursi.

Bärentraubenblätter; Folia Arctostaphyli; Feuilles de busserole; Bearberry leaves.

Von *Arctostaphylos Uva Ursi.* Die stark lederartige, oberseits etwas rinnige und stark netzförmige Blattspreite erreicht bei einer Länge von höchstens 2 cm in ihrer vorderen Hälfte bis 8 mm Breite und läuft nach unten rasch in den nur etwa 3 mm langen Blattstiel aus. Die Blätter sind ganzrandig, doch erscheinen manche durch Zurückbiegung der abgestumpften Spitze ausgerandet. Die Unterseite zeigt keine drüsigen Punkte. Bärentraubenblätter schmecken herbe.

In 50 Theilen Wasser, welche man einige Stunden mit 1 Theile der Blätter stehen lässt und dann abfiltrirt, wird durch Schütteln mit einem Körnchen Eisenvitriol eine rothe, dann violette Färbung hervorgerufen, und nach Kurzem scheidet sich ein schön dunkelvioletter Niederschlag ab.

Geschichtliches. In der Volksmedicin von Nordeuropa scheinen die Bärentraubenblätter von jeher verwendet zu sein; in der wissenschaftlichen Heilkunde finden sie etwa seit Mitte vorigen Jahrhunderts Verwendung.

Abstammung. *Arctostaphylos Uva Ursi* Sprengel (A. officinalis Wimmer und Grabowsky, Arbutus uva ursi L.) (Familie der Ericaceae, Unterfamilie der Vaccinieae) ein mit bis 1 m langen, verzweigten Aesten niederliegender Strauch mit immergrünen Blättern und in endständigen Trauben oder Rispen stehenden, nickenden Blüthen mit weissen Kronen, die 5 abgerundete rosa Zähne haben. Staubblätter 10. Jede Hälfte der Staubbeutel sich am Scheitel mit einem Loche öffnend, der Staubbeutel fast freihängend dem unten verbreiterten Staubfaden angeheftet, nach rückwärts mit 2 abwärts gekrümmten, pfriemlichen Hörnern. Fruchtknoten oberständig, 5 fächerig, in jedem Fach mit nur einer Samenanlage. Frucht eine beerenartige Steinfrucht mit 5 einsamigen Steinen.

Im grössten Theil der nördlichen Hemisphäre verbreitet, im Norden die Ebenen, weiter nach Süden die Gebirge bewohnend.

Beschreibung. Der Beschreibung des Arzneibuches sind nur einige Bemerkungen bezüglich der Behaarung der Blätter hinzuzufügen, da die Angaben darüber ziemlich widersprechend lauten; nach Adolf Meyer (Anatom. Charakteristik offic. Blätter und Kräuter 1882) sind die Blätter kahl, er konnte nicht

nur keine Haare, sondern auch keine Narben solcher auffinden; Schrenk (Americ. Druggist 1888) fand dagegen an frischen Pflanzen, namentlich an jüngeren Blättern stets reichlich 2 zellige Haare, oder wo sie fehlten, doch stets Narben solcher. An den Blättern alter Pflanzen und an der getrockneten Droge waren sie weniger reichlich.

Der Geschmack der Blätter ist sehr herbe-bitter, hintennach etwas süsslich.

Die sehr dickwandigen Epidermiszellen sind auf beiden Seiten des Blattes dickwandig, Spaltöffnungen und zwar in Gruppen zusammenstehend scheinen so gut wie nur auf der Unterseite vorzukommen. Unter der oberen Epidermis 3 Lagen von Pallisadenzellen und um die Gefässbündel dickwandige Fasern und Krystallzellen.

Bestandtheile. In 100 Th. der getrockneten Blätter nach Hager: 3,5 Proc. Arbutin, 34 Proc. Gerbstoff, 6 Proc. Gallussäure, 10 Proc. zuckerhaltiger Extraktivstoff, 11 Proc. gummiähnlicher Stoff, 3 Proc. Harz, 2 Proc. wachsähnlicher Stoff, 5 Proc. Kalksalze, 3 Proc. organische Säuren, 17 Proc. Faser, 6 Proc. Feuchtigkeit, flüchtiges Oel (0,01 Proc. Schimmel u. Co.). Ausser dem Arbutin enthalten die Blätter auch Urson und Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$. (Arbutin ist mit dem Vacciniin identisch.) Das Arbutin, ein Glykosid, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die ziemlich gut in Wasser, wenig in Alkohol und in Aether fast gar nicht löslich sind. Die wässrigen

Fig. 212. A. U. U. Fol. Uvae Ursi. B.s. Blatt von Buxus sempervirens. V. U. von Vaccinium uliginosum. V. V. J. von Vaccinium Vitis Idaea.

Lösungen reagiren neutral, schmecken bitter und färben sich mit Eisenchlorid blau. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Hydrochinon.

$$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2.$$

Das Methylarbutin zerfällt mit Säuren in Zucker und Methylhydrochinon,

$$C_6H_4(OH)CH_3.$$

Verwechslungen werden angegeben mit den Blättern von:

Buxus sempervirens L., eirund, an der Spitze ausgerandet, mit oberseits hervorragenden Nerven, die nicht netzförmig verzweigt sind. Das Blatt lässt sich leicht in zwei Hälften spalten. (Fig. 212 *B.s.*)

Vaccinium uliginosum L., Blätter am Rande eingerollt, unterseits graugrün, nicht lederig. (Fig. 212 *V. U.*)

Vaccinium Vitis Idaea L., Blätter ebenfalls lederig, aber am Rande ungerollt und kleingesägt, auf der unteren Fläche rostfarbig-drüsig-punktirt. (Fig. 212 *V. V. J.*)

Arctostaphylos alpina Spr., am Blattstiele lang gewimpert, am Rande sägezähnig.

In Amerika verwendet man unter dem Namen *Mannarita* die Blätter von *Arctostaphylos glauca* Lindl., die viel grösser und stachelspitzig sind.

Anwendung. Man verwendet die Blätter zu 2—3—4 gr 4—5 Mal täglich im Theeaufguss bei Leiden der Harnblase. Da die dickledrigen Blätter dem Eindringen des Wassers vielen Widerstand entgegensetzen, sind sie vorher zu contundiren oder einige Zeit mit Spiritus befeuchtet, stehen zu lassen. Nach dem Gebrauch der Fol. Uvae Ursi ist der Harn entweder schon beim Entleeren dunkel oder er färbt sich allmählich beim Stehen von oben nach unten fortschreitend olivengrün bis bläulichgrün. Diese Färbung wird durch Hydrochinon hervorgerufen, das sich aus dem Arbutin abspaltet. Es findet sich neben unzersetztem Arbutin im Harn. Durch seine Gegenwart ist die therapeutische Wirksamkeit der Bärentraubenblätter zu erklären.

Bayerische Staatsbibliothek

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Handbuch der pharmaceutischen Praxis

für Apotheker, Aerzte, Drogisten und Medicinalbeamte

bearbeitet von

Dr. Hermann Hager.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.

Neue wohlfeile Ausgabe in drei Bänden.

Achter unveränderter Abdruck.

Preis vollständig M. 44,—. Gebunden in 3 Halblederbände M. 50,—.

Ist auch in 44 Lieferungen à M. 1,— zu beziehen.

Erster Unterricht des Pharmaceuten.

Von

Dr. Hermann Hager.

Erster Theil:

Chemisch-pharmaceutischer Unterricht

in 125 Lectionen.

Vierte, vermehrte u. verb. Auflage.

Mit 231 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 12,—, geb. M. 13,20.

Zweiter Theil:

Botanischer Unterricht

in 160 Lectionen.

Dritte, unveränderte Auflage.

Mit 931 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 12,—, geb. M. 13,20.

Technik der Pharmaceutischen Receptur.

Von

Dr. Hermann Hager.

Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 7,—, gebunden M. 8,20.

Das Mikroskop und seine Anwendung.

Ein Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen

für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte, Kaufleute, Techniker, Schullehrer, Fleischbeschauer etc.

von

Dr. Hermann Hager.

— **Siebente, durchgesehene und vermehrte Auflage.** —

Mit 316 Holzschnitten. — Preis geb. M. 4,—.

Handbuch der Drogisten-Praxis.

Ein

Lehr- und Nachschlagebuch für Drogisten, Farbwaarenhändler etc.

Im Entwurf vom Drogisten-Verband preisgekrönte Arbeit

von

G. A. Buchheister.

Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.

Preis M. 10,—; in Leinwand gebunden M. 11,20.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Soeben erschien:

Neues

Pharmaceutisches Manual

von

Eugen Dieterich.

Vierte vermehrte Auflage.

Preis eleg. gebunden M. 10,—.

Mit Schreibpapier durchschossen gebunden M. 11,50.

Die Prüfung

der

chemischen Reagentien auf Reinheit

von

Dr. C. Krauch,

Chemiker in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Preis in Leinwand gebunden M. 6,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

meier

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Hager, Hermann / Biechele, Max / Fischer, Bernhard

Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich dritte Ausgabe, (Pharmacopoea Germanica, editio III) ; in zwei Bänden

Bd.: 1

Berlin 1891

4 M.med. 172 I-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb00078407-7